# ÜBER THERMO-ELEKTROMOTORISCHE KRÄFTE IN ELEKTROLYTEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

**ALFRED ZINGLÉ**

AUS MÜNSTER i. E.

BASEL

Buchdruckerei Kreis & Co., Petersgraben 21.

1909.

# ÜBER THERMO-ELEKTROMOTORISCHE KRÄFTE IN ELEKTROLYTEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

**ALFRED ZINGLÉ**

AUS MÜNSTER i. E.

BASEL

Buchdruckerei Kreis & Co., Petersgraben 21.

1909.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Prof. Dr. *A. Hagenbach* und Prof. Dr. *H. Veillon*.

BASEL, den 16. Februar 1909.

**Prof. Dr. A. Hagenbach,** Dekan.

Diese Arbeit wurde ausgeführt im physikalischen Institut der Universität Basel auf Anregung von dessen Leiter,

Herrn Professor Dr. *A. Hagenbach.*

Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer für die wertvollen Ratschläge und die wohlwollende Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546713_0009

# Einleitung.

Thermo-elektromotorische Kräfte zwischen Elektrolyten wies zuerst im Jahre 1858 *H. Wild*[1]) nach, wenn wir von einer, von *E. du Bois-Reymond*[2]) 1856 veröffentlichten, an der Grenze zweier sich berührender Elektrolyte beobachteten Erscheinung absehen, welche dem Peltier'schen Phänomen bei Metallen analog ist. *Wild* kam zu folgenden Resultaten:

«1. Die thermo-elektromotorische Kraft ist auch bei den Elektrolyten annähernd (namentlich innerhalb der hier vorkommenden Beobachtungsfehler) proportional der Temperaturdifferenz der Berührungsstellen. Die letztere stieg bei meinen Versuchen höchstens auf 50 ° C.

2. Eine homogene Flüssigkeitssäule gibt, wenn sie an irgend einer Stelle erwärmt wird, keinen thermo-elektrischen Strom, selbst dann nicht, wenn die Temperaturverteilung von der erwärmten Stelle aus nach beiden Seiten hin eine unsymmetrische ist; ebenso ist kein Strom bemerkbar, wenn man plötzlich eine warme und kalte Lösung desselben Salzes in Berührung bringt.

3. Eine Thermokette aus einer konzentrierten und verdünnten Lösung desselben Salzes gibt einen zwar schwachen, aber doch noch messbaren Strom, welcher an der erwärmten Grenze von der letztern zur erstern geht.

6. Die thermo-elektromotorische Kraft der Salzlösungen wächst im Allgemeinen mit abnehmender Konzentration einer derselben.»

Die von *Wild* untersuchten Ketten hatten die Form:

$$\text{Elektrode} \mid \underset{T_1}{\text{Lösung I}} \mid \underset{T_2}{\text{Lösung II}} \mid \text{Lösung I} \mid \text{Elektrode.}$$

---

[1]) *H. Wild,* Pogg. Ann. **53** p. 353 (1858).

[2]) *E. du Bois-Reymond,* Monatsber. d. Berliner Akad. 17. Juli 1856.

Die Elektrolyte I und II waren wässerige Lösungen der Sulfate von Kalium, Magnesium, Zink, Eisen, Nickel und Kupfer. Die Lösung I war entweder Kupfersulfat oder Zinksulfat, während die Elektroden aus Kupfer oder Zink bestanden.

Acht Jahre später bestätigte *E. Becquerel*[1]) das von *Wild* in Satz 2 ausgesprochene Gesetz und bestimmte sowohl Richtung als Stärke des bei fünf Ketten entstehenden Thermostromes inbezug auf einen anfänglichen Strom. Dieser Anfangsstrom («courant initial»), d. h. der Strom, welcher die geschlossene Kette durchfloss, wenn sich alle Kontaktstellen auf gleicher Temperatur befanden, rührte her von dem unsymmetrischen Aufbau der Kette, welche die Form hatte:

Elektrode | Lösung I | Lösung II | Elektrode.

Der durch Erhitzen der Trennungsfläche Lösung I | Lösung II entstehende thermo-elektrische Strom wurde in Bruchteilen des Anfangsstromes ausgedrückt.

Umfassende Versuche unternahm dann erst wieder im Jahre 1886 *W. Donle.*[2]) Während *Wild* die Flüssigkeiten sich direkt berühren liess, trennte sie *Donle* durch eine Pergamentmembran, da er gegen die *Wild*'sche Anordnung den allerdings gerechtfertigten Einwand erhob, dass bei letzterer schon lange vor Beginn des Messens eine Diffusion der Elektrolyte stattgefunden hätte. Allerdings fand nun *Donle* eine Wirkung der Membran auf die elektromotorische Kraft der Kette, aber er meint: «Sobald die Röhren (welche die beiden Lösungen enthalten) zusammengesteckt sind, beginnt die Diffusion, und zwar unter Wirkung der Membran, indem dieselbe von jedem der Elektrolyte so viel aufnehmen wird, als ihre Natur eben bedingt, und von da aus geht die Diffusion der Lösungen erst in der gewöhnlichen Weise vor sich.» Diese Einwirkung vernachlässigte dann *Donle*, trotzdem er sich überzeugte, dass durch Ersetzung der Membran durch kapillare Röhren die Resultate geändert wurden, wenn allerdings auch nicht viel. Da jedoch bei diesen Kontrollmessungen die Lösungen fast gleiches spezifisches Gewicht hatten, so erhielt *Donle* keine Übersicht über den allgemeinen Einfluss der Membran. Er behält dann trotzdem dieselbe bei, weil «einmal die Füllung der Röhren rascher vonstatten ging» und «weil es ferner vorkam, dass beim Zusammensetzen der Röhren ein grösserer Teil der einen Lösung durch das an der Kontaktstelle befindliche Kapillarröhrchen in die andere Lösung übertrat, weshalb oft überhaupt keine Messung gemacht werden konnte.» Durch diese — wie ich später noch ausführen werde — von der Benützung der Membran herrührenden Fehlerquelle

[1]) *E. Becquerel,* Ann. de Chim. et d. Phys. IV^e s., t **8** p. 389 (1866).
[2]) *W. Donle,* Wied. Ann. **28** p. 574 (1886).

verlieren leider die sorgfältig ausgeführten Messungen *Donle*'s den Wert quantitativer Wiedergabe der E. M. K., doch sind sie gleichwohl von Bedeutung für die Erscheinung selbst. Die Resultate, zu denen *Donle* gelangte, sind in elf Sätzen zusammengefasst:

Die Sätze 1 bis 5 bestätigen das *Wild*'sche Gesetz 1 mit der Bemerkung, dass die E. M. K. der Temperaturdifferenz im allgemeinen nur annähernd proportional ist, aber dass für jede Lösung eine Konzentration zu existieren scheine, bei welcher Proportionalität eintrete.

Die beiden folgenden Sätze 5 und 6 sind nichts anderes als das bei *Wild* angegebene Gesetz 6.

Einige weitere Sätze (7 bis 11) geben Aufschluss über die Stromrichtung, sowie über den Sinn der thermo-elektrischen Erregung. Dieser ist derselbe wie bei elektrischer Erregung durch blossen Kontakt. Für Salze derselben Säure ist es der gleiche wie bei der einfachen Kontakterregung der in den Salzen enthaltenen Metalle.

Im Satze 11 ist folgendes enthalten: Die untersuchten Chloride ordnen sich zu einer Reihe an, so dass der Thermostrom immer von der linken zur rechts stehenden Salzlösung gerichtet ist, wenn Chlornatriumlösung stets den einen der beiden Elektrolyte bildet. Diese Reihe ist:

$$(NH_4)Cl,\ KCl,\ NaCl,\ CaCl_2,\ BaCl_2,\ SrCl_2,\ CuCl_2,\ HCl$$

Hierbei bemerkt *Donle*, dass diese Anordnung für jede Kombination von irgend zwei Elektrolyten gilt, wenn $CaCl_2$, $BaCl_2$ und $SrCl_2$ aus der Reihe fortgelassen werden. Die Versuche, auch diese drei Salze einzureihen, waren resultatlos, da sich die Elektroden veränderten, welche aus Kupfer bestanden.

Im Jahre 1894 untersuchte *H. Bagard,*[1]) ebenfalls unter Benützung von Membranen, besonders Ketten aus verschieden konzentrierten Lösungen desselben Salzes. Seine Resultate bestätigen in der Hauptsache die zuerst von *Wild* gefundenen Sätze 3 und 6.

Alle oben besprochenen Untersuchungen waren an verhältnismässig stark konzentrierten Lösungen ausgeführt worden, weil die aus denselben zusammengesetzten Ketten sich infolge ihres geringern Widerstandes leichter messen liessen, als aus weniger konzentrierten Lösungen kombinierte. Als nun im Jahre 1889 *W. Nernst*[2]) seine Arbeit über «die elektromotorische Wirksamkeit der Jonen» als Ergänzung seiner «Kinetik der in Lösung befindlichen Körper»[3]) veröffentlichte, wurde der Blick auf das Studium der verdünnten Lösungen gelenkt. *Nernst* entwickelt

[1]) *H. Bagard,* Ann. d. Chim. et d. Phys. VII[e] s., t. **3** p. 83 (1894).
[2]) *W. Nernst,* Ztschr. f. physik. Chem. **4** p. 129 (1889).
[3]) *W. Nernst,* dieselbe Ztschr. **2** (1888).

darin, basierend auf der *van't Hoff*'schen Theorie des osmotischen Druckes und der *Arrhenius*'schen Theorie von der elektrolytischen Dissoziation eine Formel für die elektromotorische Kraft E der Thermokette:

$$\text{I. Elektrode} \left| \begin{matrix}\text{Lösung}\\ \text{eines}\\ \text{Salzes}\end{matrix} \right\} \text{vom Gehalt } \mu_1 \left| \begin{matrix}\text{Lösung}\\ \text{dess.}\\ \text{Salzes}\end{matrix} \right\} \text{vom Geh. } \mu_2 \left| \text{Lösg. vom Geh. } \mu_1 \right| \text{Elektrode}$$

$T_1$ $T_2$

$$E = R\left[ T_1 \frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} - T_2 \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} \right] \log_n \frac{\mu_1}{\mu_2} \qquad (1)$$

worin R eine universelle Konstante, nach *Nernst* «elektrolytische Gaskonstante» bezeichnet, und $u_1$, $v_1$, resp. $u_2$, $v_2$ die Wanderungsgeschwindigkeiten von Kation und Anion bei den absoluten Temperaturen $T_1$ resp. $T_2$ bedeuten. Schliesslich sind $\mu_1$ und $\mu_2$ die molekularen Konzentrationen der beiden Lösungen. Die Formel ist nur streng gültig für sehr verdünnte Lösungen, da die Theorie vollständige Dissoziation der Salze in ihrem Lösungsmittel verlangt. Im Jahre 1897 unternahm es *W. Duane*[1]) die Richtigkeit der *Nernst*'schen Formel experimentell zu prüfen. Er fand gute Übereinstimmung der beobachteten E. M. K. mit der berechneten, besonders wenn man die möglichen Fehler berücksichtigt, die von der unsichern Kenntnis der Jonengeschwindigkeiten und ihrer Veränderung mit der Temperatur herrühren können. *Duane* untersuchte auch Ketten von der Form:

$$\text{II. Elektrode} \mid \text{Elektrolyt A} \mid \underset{T_1}{\text{Elektrolyt B}} \mid \underset{T_2}{\text{Elektrolyt A}} \mid \text{Elektrode}$$

worin die beiden Elektrolyte A und B Lösungen von verschiedenen Salzen sein sollen. Die E. M. K. dieser Kette suchte *Duane* mit Hülfe einer von *M. Planck*[2]) in seiner Abhandlung «Über die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte» aufgestellten Formel zu berechnen. Dieser Gelehrte, von der von *Nernst*[3]) aufgestellten und dann von ihm selbst[4]) strenger begründeten Theorie der Elektrizitätserregung in verdünnten Elektrolyten ausgehend, leitete für die Potentialdifferenz zweier aus beliebig vielen binären Elektrolyten zusammengesetzten Lösungen eine Formel ab. Für den speziellen Fall, den *Duane* untersuchte, wo die beiden Lösungen je nur einen einzigen Elektrolyten enthalten und von gleicher Konzentration sind, lautet die Formel:

$$E = RT \ln \frac{u' + v''}{u'' + v'} \qquad (2)$$

---

[1]) *W. Duane,* Diss. Berlin 1897 oder Wied. Ann. **65** p. 374 (1898).

[2]) *M. Planck,* Wied. Ann. **40** p. 561 (1890) und Verhdlg. physik. Ges. Berlin 18. IV. 1890.

[3]) *W. Nernst,* l. c.

[4]) *M. Planck,* Wied. Ann. **39** p. 161 (1890).

wo u', v' und u'', v'' die Jonengeschwindigkeiten der beiden Elektrolyten bedeuten. Es sei hier noch bemerkt, dass E vollkommen unabhängig ist von der Konzentration.

*Duane* versuchte durch Anwendung dieser *Planck*'schen Formel auf die beiden Trennungsflächen $T_1$ und $T_2$ der Kette II die E. M. K. derselben zu berechnen, doch widersprachen die beobachteten Werte den berechneten. Die Differenz war zu gross, als dass sie durch Versuchsfehler hätte erklärt werden können.

Es ist nun Zweck vorliegender Arbeit, solche Ketten vom Schema II systematisch experimentell zu untersuchen, um auf diese Weise zu einer Kenntnis der E. M. K. dieser Ketten zu gelangen.

## II. Der Apparat.

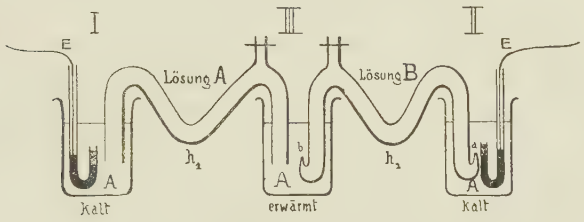



Fig. 1.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, sind die untersuchten elektrolytischen Thermoketten zusammengesetzt nach dem Schema:

$$\text{Elektrode} \mid \text{Lösung A} \overset{b}{\underset{T_2}{\mid}} \text{Lösung B} \overset{a}{\underset{T_1}{\mid}} \text{Lösung A} \mid \text{Elektrode.}$$

Da die zu messenden elektromotorischen Kräfte nur durch Änderung der Temperatur $T_2$ an der Kontaktstelle b entstehen sollen, so müssen sich alle andern Kontaktstellen innerhalb der Kette auf konstanter Temperatur $T_1$ befinden. Dieser Umstand musste bei der Zusammenstellung der Apparate berücksichtigt werden. Zu dem Zwecke wurde folgendermassen verfahren:

In den zirka 5 cm weiten und 7 cm hohen Bechergläsern I, II und III, sowie in dem die Gläser I und III verbindenden Heberrohre $h_1$ befindet sich die Lösung A. Die Gefässe II und III sind miteinander verbunden durch den Heber $h_2$, welcher der Lösung B als Gefäss dient. Die Gläser I und II, welche die Elektroden E E enthalten, befinden sich nebeneinander befestigt in einem Behälter, welcher mit der Wasserleitung in Verbindung steht; sämtliche Kontaktstellen ausser b werden auf diese Weise auf einer während einer Versuchsreihe genügend kon-

stanten Temperatur erhalten. Das Gefäss III ist in einem Wasserbade angebracht, welches ebenfalls in den Wasserleitungsstrom eingeschaltet werden kann, so dass sich dann alle Kontaktstellen der Kette auf gleicher Temperatur befinden. Durch einen Bunsenbrenner kann das Wasserbad erwärmt werden. Die in Zehntelgrade geteilten, in der unmittelbaren Nähe der Enden des Hebers $h_2$ angebrachten Thermometer geben die Temperaturen $T_1$ und $T_2$ der beiden Kontaktstellen a und b. Diese Temperaturen müssen sorgfältig bestimmt werden, denn es sei schon hier bemerkt, dass bei den meisten untersuchten Ketten einer Temperaturänderung der einen Kontaktstelle um 0,1 Grad eine Änderung der E. M. K. von mehreren Zehntausendsteln Volt entspricht. — Um zu verhüten, dass infolge von Wärmeströmungen innerhalb der zirka 1 cm weiten Heber Wärme von der erwärmten Lösung in III nach I und II gelangt, wurde den Hebern die in der schematischen Figur sichtbare, zuerst von *A. Hagenbach*[1]) benützte M-förmige Gestalt gegeben. Der Heber $h_2$, welcher dem Elektrolyten B als Gefäss dient, muss so beschaffen sein, dass die beiden Lösungen sich wohl berühren, nicht aber ineinanderfliessen können. Zu diesem Zwecke wurden zuerst die Heberenden mit einer gut ausgekochten, dünnen Pergamentmembran verschlossen. Die damit angestellten Messungen ergaben aber Werte, die z. B. bei einer Kette: 0,1 n KCl | 0,01 n KCl den nach der *Nernst*schen Formel berechneten Wert um das zehnfache überstiegen. Wurden die Membrane durch andere ersetzt, so änderte sich auch die E. M. K. Diese ist also augenscheinlich abhängig von den Membranen, was auch *Chanox*[2]) gezeigt hat, der «die auftretenden Potentialdifferenzen in Vorzeichen und Grösse weitgehend von der Natur der Membran und der Lösung abhängig» fand.

Eine andere Möglichkeit, die beiden Lösungen miteinander in Berührung zu bringen, ohne dass sie ineinanderflossen, wurde dann so hergestellt, dass ich die Heberenden kapillar auszog. Die Kapillaren mussten aber sehr kurz sein, weil sie den innern Widerstand der Kette, welcher bei der zur Anwendung kommenden Messmethode möglichst klein sein soll, sehr vergrössern. Mit diesem Heber war es möglich, die E. M. K., unter Anwendung von 0,1 normalen Salzlösungen, mit einer Genauigkeit von wenigen Millionsteln Volt zu ermitteln.

Ferner sei noch bemerkt, dass der Heber $h_2$ mit der Lösung B nicht während der ganzen Zeitdauer einer Versuchsreihe in die Gefässe II und III mit der Lösung A eintauchte. Es muss sorgfältig jede überflüssige Diffusion in den Pausen zwischen den einzelnen Messungen

[1]) *A. Hagenbach*, Ann. d. Phys. **58** p. 21 (1896).
[2]) *A. M. Chanox*, Ann. d. l'Univ. d. Lyon **18** p. 99 (1906).

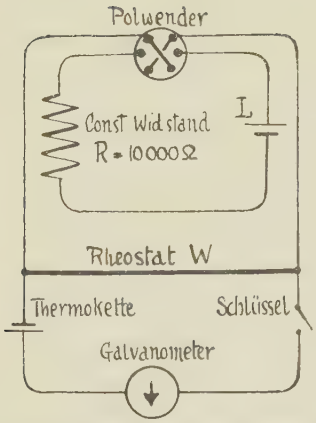
vermieden werden, weil dadurch sich die Konzentration und somit auch die E. M. K. auf nicht kontrollierbare Weise ändern kann. Aus diesem Grunde wurde neben den Gefässen II und III in den entsprechenden Bädern ein zweites Gefässpaar angebracht, in dem sich der Elektrolyt B befand. Der Heber $h_2$ tauchte nun gewöhnlich in diese beiden Gefässe ein und wurde nur für die kurze Dauer einer Messung in die Gefässe II und III gebracht.

Die Elektroden waren depolarisierte Quecksilberelektroden. Als Depolarisator diente das Chlorid, Bromid und Sulfat des Quecksilbers, je nachdem die angewendeten Elektrolyte Chloride, Bromide oder Sulfate waren. Die Elektroden wurden so hergestellt, dass eine U-förmige Glasröhre von 4—5 mm Weite bis zu einer Höhe von ungefähr 3 cm mit reinem, trockenem Quecksilber gefüllt wurde. Durch den längern Schenkel wurde ein amalgamierter Platindraht eingeführt, der ungefähr 2 cm in das Quecksilber eintauchte. Der Raum über dem Quecksilber im kürzern Schenkel wurde mit dem Depolarisator ungefähr 1,5 cm hoch angefüllt. Als solcher dient am besten ein inniges Gemisch von Quecksilber, Quecksilbersalz und dem Elektrolyten, in welchen die Elektroden beim Gebrauche tauchen sollen. Das Quecksilbersalz und das Quecksilber werden zuvor gründlich mit dem Elektrolyten durch Schütteln ausgewaschen, letzterer, nachdem sich die festen Bestandteile abgesetzt, abgeschüttelt und der Brei in die Elektrodenröhren eingefüllt. Die so hergestellten Elektroden geben, selbst wenn sie sofort nach ihrer Herstellung benützt werden, einen Potentialunterschied von selten mehr wie einige Zehntausendstel Volt. Lässt man sie aber einige Stunden kurzgeschlossen, so sinkt dieser Anfangswert noch, und es bleibt in der Regel eine Potentialdifferenz bestehen, die zwischen Null und wenigen Hunderttausendsteln Volt liegt. Diese Differenz bleibt während einer Versuchsreihe entweder vollkommen konstant oder aber ändert sich sehr langsam und gleichförmig um einige Hunderttausendstel Volt. Selten steigt dieser Wert bis zu einigen Zehntausendsteln Volt.

Diese von den Elektroden herrührende E. M. K. wurde jedesmal am Anfang und am Ende einer Versuchsreihe ermittelt und zwar so, dass die beiden Gefässe I und II durch einen Hülfsheber direkt miteinander verbunden wurden. Der gefundene Betrag wurde so in Rechnung gebracht, dass ich annahm, die Änderung der E. M. K., wenn eine solche vorhanden ist, sei eine konstante.

Während der Zeit, in welcher die Elektroden nicht gebraucht wurden, tauchten sie in ein mit Lösung A gefülltes Gefäss, wobei die Platindrähte miteinander in Verbindung waren.

## III. Die Messmethode.




Die elektromotorischen Kräfte wurden nach der Methode von *du Bois-Reymond* gemessen. Ist der Widerstand des Rheostaten W so reguliert, dass durch das Galvanometer G kein Strom fliesst, so ist

$$E = \frac{W}{W + R} L$$

Wo E die E. M. K. der Kette, W den Rheostatenwiderstand, R den konstanten Widerstand von 10000 Ω und L die E. M. K. des Vergleichselementes bedeuten. Als solches diente ein gewöhnliches Leclanché-Element.[1]) Es war dauernd über einen Widerstand von 10000 Ω geschlossen und gab eine für die Zeit einer Versuchsreihe sehr konstante E. M. K. Dieselbe wurde in Intervallen von etwa acht Tagen verglichen mit zwei von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Normalelementen nach *Clark* (von O. Wolff in Berlin) und nach *Weston* (von The European Weston Electrical Instr. Co. in Berlin). Trotzdem nun das Leclanché-Element während etwa zehn Monaten über einen Widerstand von 10000 Ohm geschlossen war, fiel seine E. M. K. während dieser Zeit nur um einige hundertstel Volt — von Mitte Dezember 1907 bis Mitte August 1908 fiel die E. M. K. von 1,355 Volt auf 1,335 Volt, d. h. pro Tag um weniger als ein zehntausendstel Volt.

Der Vergleichswiderstand W bestand aus einem *Edelmann*'schen Stöpselrheostat mit einem Gesamtwiderstand von 11110 Ohm, dem noch ein Messdraht beigefügt wurde, welcher hundertstel Ohm noch leicht abzulesen gestattete.

Als Nullinstrument diente ein *Elliott*'sches Doppelspulengalvanometer, das bei einem innern Widerstande von ungefähr 80 Ohm, vollkommener Astatisierung und einem Skalenabstande von 3 m eine Empfindlichkeit von 1 Skalenteil $= 5.10^{-10}$ Ampère besass. Diese grosse Empfindlichkeit war notwendig zu einer genauen Messung der elektromotorischen Kräfte der Ketten, weil diese Ketten einen sehr grossen Widerstand besitzen. Die genannte Empfindlichkeit erreichte ich durch fast vollkommene Astatisierung und durch Ersetzen des Coconfadens durch einen sehr dünnen Quarzfaden. Dadurch wurde aber auch die Empfindlichkeit gegen fremde Einflüsse sehr gross, sodass die Beobachtungen nur nach Mitternacht ausgeführt werden konnten, nachdem sich

[1]) *A. Hagenbach*, l. c.

Ruhe im städtischen Kabelnetze eingestellt hatte. Infolge des grossen Widerstandes der Thermokette mussten die Leitungen im Galvanometerkreise sorgfältig isoliert werden; auch wurde das Auftreten fremder Thermoströme tunlichst vermieden.

## IV. Die Lösungen.

Die 0,1 normalen Lösungen ($10^3 \eta = 0{,}1$) wurden meist durch Abwägen der festen Salze hergestellt. Diese stammten zum grössten Teil aus den chemischen Fabriken von *C. A. F. Kahlbaum* in Berlin und *Merck* in Darmstadt. Die weniger als 0,1 normalen Lösungen wurden aus diesen durch Verdünnung bei 15° erhalten. Die Chlorwasserstofflösung wurde hergestellt durch Einleiten von reinem — durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in Salzsäure entwickeltem — Chlorwasserstoffgas in gutes destilliertes Wasser, titrieren der entstandenen Lösung und Verdünnen derselben auf das berechnete Volumen. Durch nochmaliges Titrieren der verdünnten Lösung wurde ihr HCl-Gehalt geprüft. Die Bromwasserstofflösung wurde von Kahlbaum bezogen und ebenfalls durch Titration auf ihren HBr-Gehalt geprüft, während ich die 0,1 normale Schwefelsäure durch Verdünnen von käuflicher chemisch reiner $H_2SO_4$ herstellte. Ihr Gehalt wurde ebenfalls durch Titrieren kontrolliert. In der Folge gebe ich eine kurze Zusammenstellung der verwendeten Salze und ihrer Bearbeitung zur Herstellung der Lösungen, wozu mir die von *Dammer*[1]) angegebenen Eigenschaften der Salze massgebend waren. Wo es nötig war, hygroskopische Salze oder Salze mit Krystallwasser zu entwässern, geschah dies, wo nichts anderes bemerkt ist, durch Erhitzen im geschlossenen Platintiegel.

### a. Die Salze.

Lithiumchlorid, LiCl. Dieses Salz ist sehr hygroskopisch, somit konnte es nicht direkt abgewogen werden, sondern musste zuerst vom Wasser befreit sein. Dieses verliert es bei schwacher Rotglut, wird aber auch dabei zersetzt, indem sich HCl-Gas entwickelt. Die Zersetzung wurde verhindert durch Erhitzen des Salzes im HCl-Strom. Die erhaltene Substanz wurde im geschlossenen Glasrohre abgewogen. Lithiumsulfat, $Li_2SO_4 + H_2O$ wurde auf 130° erhitzt, wodurch alles Wasser entweicht. Natriumchlorid, NaCl und -bromid, $NaBr + 2H_2O$ wurden zur Entfernung der eingeschlossenen Mutterlauge resp. des Krystallwassers geschmolzen, was bei diesen Salzen ohne Zersetzung geschehen darf. Natriumsulfat, $Na_2SO_4 + 10H_2O$ verliert das Krystallwasser schon bei 34°, es wurde auf 130° erhitzt.

[1]) *Dammer,* Handb. d. anorg. Chemie (1893) und Nachtrag bis 1903.

Kaliumchlorid, KCl und -bromid, KBr wurden ebenfalls ohne Gefahr einer Zersetzung geschmolzen, um die eingeschlossene Mutterlauge zu entfernen, was unter dekrepitieren geschieht. Kaliumsulfat, $K_2SO_4$ wurde, da es etwas hygroskopisch ist, auf etwa 200° im elektrischen Ofen erhitzt; ebenso wurden, wegen der gleichen Eigenschaft Rubidiumchlorid, RbCl und -sulfat, $Rb_2SO_4$ behandelt. Caesiumchlorid, CsCl ist auch hygroskopisch und wurde im elektrischen Ofen solange erhitzt, bis das Salz nicht mehr dekrepitierte. Caesiumsulfat $Cs_2SO_4$ wurde umkrystallisiert und durch leichtes Erwärmen getrocknet. Kupfersulfat, $CuSO_4 + 4H_2O$ stammte aus den Vorräten des Chemischen Instituts der Universität, wo es zu quantitativen Analysen dient; sein Krystallwassergehalt war genau bekannt. Berylliumchlorid, $BeCl_2 + 4H_2O$ und -sulfat, $BeSO_4 + 4H_2O$ wurden umkrystallisiert. Diese Salze lassen sich durch Erhitzen nicht entwässern, weil sie bei höheren Temperaturen zersetzt werden. Ebenso verfahren wurde mit den hygroskopischen Salzen Magnesiumchlorid, $MgCl_2 + 6H_2O$ und -Bromid, $MgBr_2 + 6H_2O$, während Magnesiumsulfat, $MgSO_4 + 7H_2O$ durch schwaches Glühen entwässert wurde. Calciumchlorid, $CaCl_2 + 6H_2O$ wurde auf etwa 200° erhitzt, bei welcher Temperatur alles Wasser weggeht. Calciumbromid, $CaBr_2$ hat keinen bestimmten Krystallwassergehalt und ist auch nicht ohne Zersetzung vom eingeschlossenen Wasser zu befreien. Die Zehntelnormallösung wurde deshalb durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes hergestellt nach den Tabellen von *Landolt* und *Börnstein:* bei 19.°5 ist ihr spez. Gew. 1,0439. Zinkbromid, $ZnBr_2$ wurde in trockener Luft etwas erhitzt, während das Krystallwasser des Zinksulfats, $ZuSO_4 + 7H_2O$ durch schwaches Glühen ausgetrieben wurde. Strontiumchlorid, $SrCl_2 + 2aq$ wurde durch Erhitzen auf etwa 120° vollständig vom Wasser befreit; dagegen musste Strontiumsulfat, $SrSO_4 + 6aq$ höher erhitzt werden; es wurde geschmolzen, wobei es sich nicht zersetzt. Cadmiumchlorid, $CdCl_2$ bezog ich «wasserfrei» von Kahlbaum. Cadmiumbromid, $CdBr_2 + 4H_2O$ wurde zur Wasserentfernung auf etwa 200°, Cadmiumsulfat, $CdSO_4 + \frac{8}{3}H_2O$ sogar bis zur Dunkelrotglut erhitzt. Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$ verlor alles Wasser, als es auf etwa 200° erhitzt worden war, während Baryumbromid, $BaBr_2 + 2H_2O$ umkrystallisiert und der genau bekannte Krystallwassergehalt in Rechnung gebracht wurde.

### b. Das Wasser.

Das mir zur Verfügung stehende destillierte Wasser war infolge einer fehlerhaften Konstruktion des Destillationsapparates durch Bleisalze ziemlich verunreinigt. Die Kühlschlange desselben besteht nämlich aus

einem Bleirohr. Das Blei konnte leicht im Wasser nachgewiesen werden durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, wodurch eine oft mehr, oft weniger dichte Braunfärbung entstand. Auch die Leitfähigkeit, die auch Aufschluss gibt über die Reinheit des Wassers, war in Bezug auf reines Wasser beträchtlich: sie betrug das vier- bis acht-, ja wuchs oft bis zum zwölffachen der Leitfähigkeit von gutem Wasser. Zur Herstellung der Lösungen war selbstverständlich dieses Wasser nicht verwendbar. Ich verschaffte mir nun reines Wasser auf folgende Weise: Aus einer innen verzinnten Kupferretorde destillierte ich das Wasser durch ein ebenfalls verzinntes Leitungsrohr in eine stark gekühlte Vorlage aus Jenaer Geräteglas. Die Flamme war dabei so reguliert, dass ein Einspritzen des Wassers in das Leitungsrohr unmöglich war. Nach einiger Zeit, wenn das letztere heiss geworden, erfolgte die Kondensation fast vollkommen in der Vorlage, wo der Dampf überall mit der stark gekühlten Glaswand in Berührung kam. Das aufgefangene Destillat war von verschiedener Güte, je nach der Dauer, während welcher der Apparat in Gang war. Das beste Wasser erhielt ich, wenn ich ungefähr das erste übergehende Fünftel des Retordeninhaltes ablaufen liess und nur die nächsten drei Fünftel in der Vorlage auffing. Das so erhaltene Wasser besass bei 15° eine Leitfähigkeit $\chi_{15°} = 0{,}74 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ $^1/_{cm}$ Ohm, während nach *Kohlrausch* und *Holborn*[1]) «im äussersten Falle in Berührung mit Luft $\chi = 0{,}7 \cdot 10^{-6}$ wird.»

Die Leitfähigkeit wurde mittelst der *Kohlrausch*'schen Wechselstrommethode bestimmt, unter Verwendung der von diesem Physiker angegebenen Wheatstone-Kirchhoff'schen Brücke in Walzenform, für deren gütige Überlassung ich Herrn Prof. Dr. *Fichter* auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Das Elektrodengefäss konstruierte ich folgendermassen: Ein einseitig geschlossener Jenaer Geräteglaszylinder von 4 cm Durchmesser und 10 cm Höhe wurde durch einen Hartgummideckel verschlossen. Durch denselben waren sowohl die beiden Zuleitungen zu den Elektroden als auch ein in 0,2 Grad geteiltes Thermometer geführt. Die Elektroden bestanden aus dicken, blanken, rechteckigen Platinblechen in einer Distanz von ungefähr 5 mm. Die Widerstandskapazität wurde, der geringen Leitfähigkeit reinen Wassers entsprechend, klein gewählt. Sie betrug 0,074 reziproke Centimeter. Trotzdem hatte die zwischen den Elektroden sich befindende Wassersäule noch einen Widerstand von 65000 bis 90000 Ohm. Die Einstellung auf das Tonminimum war eine recht scharfe, nachdem ich die elektrostatische Kapazität des Elektrodengefässes durch Nebenschalten eines Staniolplattenkondensators zum entsprechenden Stromzweige kompensiert hatte.

[1]) *Kohlrausch* und *Holborn,* Das Leitvermögen der Elektrolyte III (1898).

## Die Löslichkeit von Glas in Wasser.

Es ist bekannt, dass Glas, besonders bei höherer Temperatur, mehr oder weniger vom Wasser aufgelöst wird. Es erschien mir nun wichtig, diese Löslichkeit für die von mir verwendeten Gläser zu untersuchen, da schon kleine Verunreinigungen der Lösungen Änderungen der E. M. K. veranlassen. Durch Bestimmung der Leitfähigkeitsänderung des in den zu untersuchenden Gläsern aufbewahrten Wassers erhält man leicht ein Mass für die gelöste Glasmenge.

1. Thüringer Glas.

Ein schon während einigen Wochen benütztes und auch schon etliche Male ausgedämpftes Gefäss wurde mit reinem Wasser von der Leitfähigkeit $\chi_{15°} = 0{,}787 \cdot 10^{-6}$ beschickt und im Wasserbad abwechselnd auf etwa 80° erhitzt und dann wieder abgekühlt. Die Änderung $\triangle\chi$ der Leitfähigkeit zeigt folgende Tabelle:

| Zeit | t | $10^6 \cdot \chi$ | $\triangle\chi$ | Zeit | t | $10^6 \cdot \chi$ | $\triangle\chi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 h 20 m | 15.1 | 0.787 | | 5 h 00 m | 15.4 | 3.323 | |
| 45 | 79.0 | | 0.670 | 15 | 82.1 | | 0.505 |
| 3 10 | 15.6 | 1.457 | | 30 | 15.3 | 3.828 | |
| 35 | 82.0 | | 0.683 | 45 | 84.5 | | 0.450 |
| 4 00 | 15.7 | 2.140 | | 6 00 | 15.2 | 4.278 | |
| 15 | 82.2 | | 0.750 | 15 | 84.8 | | 0.549 |
| 30 | 15.3 | 2.890 | | 30 | 15.2 | 4.827 | |
| 45 | 83.0 | | 0.433 | 45 | 85.2 | | 0.498 |
| 5 00 | 15.4 | 3.323 | | 7 00 | 15.6 | 5.325 | |

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dass die Zunahme der Leitfähigkeit ungefähr der Zeit proportional ist, und dass die Leitfähigkeit in ungefähr fünf Stunden auf mehr als das sechsfache ihres Anfangswertes stieg. Ein Kleinerwerden der Löslichkeit kann nicht konstatiert werden; auch nicht bei einer zweiten ähnlichen Versuchsreihe, wobei eine Lösung von 0,0001 n $ZnCl_2$ an die Stelle des reinen Wassers trat. Bei diesem Versuche stieg die Leitfähigkeit in $4^1/_2$ Stunden von

$$\chi_{15°.4} = 12{,}49 \cdot 10^{-6} \text{ auf } \chi_{15°.4} = 16{,}33 \cdot 10^{-6}$$

Die Zunahme war hier somit beinahe die gleiche wie beim Versuche mit reinem Wasser.

2. Jenaer Glas.

Jenaer Geräteglas (von Schott u. Gen. in Jena) wurde derselben Behandlung unterworfen wie das Thüringer Glas. Ein eben aus der Bläserei bezogenes Glas wurde mit Wasser $\chi_{13°.2} = 0{,}950 \cdot 10^{-6}$ gefüllt und während einer Dauer von 210 Minuten sieben mal auf etwa 80°

erhitzt und dazwischen auf etwa 13° abgekühlt. Der gleiche Versuch wurde dann mit einer frischen Portion Wasser ausgeführt; hierauf liess ich während vier Stunden Wasserdampf das Gefäss durchströmen, um die Entfernung der wasserlöslichen Bestandteile rascher zu bewirken. Die Leitfähigkeitsänderungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei die Zahlen mit $10^6$ zu dividieren sind.

| | Leitfähigkeit | | Zunahme der Leitfähigkeit |
|---|---|---|---|
| | am Anfang | nach 7 maligem Erhitzen und Abkühlen | |
| neues Glas { 1. Portion . . . . | 0.950 | 4.709 | 3.759 |
| neues Glas { 2. Portion . . . . | 0.995 | 3.383 | 2.390 |
| nach 4 stündigem Ausdämpfen . . . | 1.094 | 2.024 | 0.930 |

Es ist aus der Tabelle ersichtlich, dass die Wasserlöslichkeit des Jenaer Glases rapid abnimmt, was darauf zurückzuführen ist, dass nur ein ganz geringer Teil der Glasoberfläche aus wasserlöslichen Substanzen besteht. Dieselben können schon durch kurze Behandlung mit heissem Wasser oder Wasserdampf fast vollkommen entfernt werden. Nimmt man sich Zeit zu längerer Behandlung der Gläser, so kann man für Versuche, die nicht mehr als einige Stunden in Anspruch nehmen, die Gläser als praktisch wasserunlöslich betrachten.

Anlässlich dieser Messungen bestimmte ich auch den Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit des reinen Wassers bei 20°. Da nur wenige Messungen darüber angestellt sind, so will ich die meinigen hier wiedergeben:

| t | $\Delta t$ | $\chi \cdot 10^6$ | $\Delta \chi \cdot 10^6$ | $\frac{1}{\chi_{20}} \cdot \frac{\Delta \chi}{\Delta t}$ |
|---|---|---|---|---|
| 17.0 | | 0.821 | | |
| | 6.4 | | 0.147 | 0.0255 |
| 23.4 | | 0.968 | | |
| | 5.2 | | 0.113 | 0.0242 |
| 18.2 | | 0.855 | | |
| 20.0 | > 5.8 | 0.903 | > 0.114 | 0.0275 |
| 24.0 | | 0.999 | | |
| | 7.9 | | 0.183 | 0.0275 |
| 16.1 | | 0.816 | | |

Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit von Wasser: Mittelwert = 0.0257

Es fanden { *Kohlrausch* und *Maltby*[1]) : 0.0262
Es fanden { *Kohlrausch* und *Knox* : 0.0258

[1]) *Kohlrausch* und *Maltby*, Wiss. Abhdlg. d. Physik. Techn. Reichsanst. III p. 157 (1900).

## V. Die Messung der Thermokräfte.

Der Verlauf einer Messung war folgender: Nachdem die Wasserzirkulation, welche die Gefässe I und II auf konstanter Temperatur halten sollte, in Gang gesetzt, die Bechergläser I, II und III sowie der Heber $h_1$ mit der Lösung A und der Heber $h_2$ mit der Lösung B gefüllt waren, wurden die Thermometer und die Elektroden eingesetzt. Letztere waren vor dem Einsetzen mit metallisch miteinander verbundenen Platindrähten in einem mit Lösung A gefüllten Gefässe aufbewahrt worden. Durch ein drittes — in der Figur nicht angegebenes — Heberrohr stellte ich nun eine Verbindung der Lösungen in I und II her, um die durch die Ungleichheit der Elektroden bewirkte Potentialdifferenz bequem bestimmen zu können. Dies geschah auf die oben beschriebene Weise, sobald die Temperatur konstant geworden war; der dritte Heber wurde dann wieder entfernt. War zu Beginn das Wasserbad, in dem sich Gefäss III befand, auch in die Wasserleitung eingeschaltet, so dass I, II und III auf gleicher Temperatur sich befanden, so konnte ich durch Einsetzen des Hebers $h_2$ die vorhin gemessene Elektrodenpotentialdifferenz kontrollieren. Es wurde dann das Wasserbad erhitzt und zwar bis zur höchsten Temperatur, bei welcher noch gemessen werden sollte — ungefähr 70° bis 75°, — weil es am vorteilhaftesten ist, die grössten elektromotorischen Kräfte mit den noch nicht einer Diffusion ausgesetzten Lösungen zuerst zu bestimmen. War die Temperatur nach einigem Rühren konstant geworden, so versetzte ich den Heber $h_2$ aus den mit Lösung B gefüllten und neben den Gefässen II und III angebrachten Gefässen in diese, nachdem ich ihn sorgfältig von der anhaftenden Lösung B befreit hatte. Dadurch war die Thermokette geschlossen; rasch wurde nun kompensiert, nachdem durch nochmaliges Rühren die Lösung in II und III gut gemischt worden war. Hierauf wurden die Thermometer abgelesen, der Heber wieder herausgenommen, abgetrocknet und in die beschriebenen Gefässe gebracht, sowie der Rheostatenwiderstand W und die Zeit notiert. Die Kenntnis der letztern war zur Bestimmung der Korrektion notwendig, die infolge der Elektrodenpotentialdifferenz an der beobachteten M. E. K. der Kette angebracht werden musste. Durch Mischen des warmen Wassers des Bades mit kaltem stellte ich hierauf tiefere Temperaturen her und bestimmte auch bei diesen die E. M. K. Am Schlusse wurde dann wieder unter Anwendung des dritten Heberrohres die Potentialdifferenz der Elektroden gemessen.

In vorliegender Arbeit wurden folgende Ketten untersucht:

A. Ketten nach dem Schema I:

| Elektrode | Lösung eines Salzes vom Gehalt $\mu_1$ | Lösung dess. Salzes vom Gehalt $\mu_2$ | Lösg. vom Geh. $\mu_1$ | Elektrode |
|---|---|---|---|---|
| | $T_1$ | $T_2$ | | |

1. KCl $\mu_1 = 0{,}1$ normal $\mu_2 = 0{,}01$ normal
2. HCl $\mu_1 = 0{,}1$ normal $\mu_2 = 0{,}01$ normal
3. HCl $\mu_1 = 0{,}1$ normal $\mu_2 = 0{,}001$ normal

## B. Ketten nach dem Schema II:

Elektrode | Elektrolyt A | Elektrolyt B | Elektrolyt A | Elektrode
$T_1$ $T_2$

a. Die Lösungen A und B sind von gleicher Konzentration.

| Elektrolyt A | Elektrolyt B | Elektrolyt A | Elektrolyt B |
|---|---|---|---|
| 0,1 norm. HCl | 0,1 norm. LiCl | 0,1 norm. HBr. | 0,1 norm. NaBr |
| » | » NaCl | » | » KBr |
| » | » KCl | » | » $MgBr_2$ |
| » | » RbCl | » | » $CaBr_2$ |
| » | » CsCl | » | » $ZnBr_2$ |
| » | » $BeCl_2$ | » | » $SrBr_2$ |
| » | » $MgCl_2$ | » | » $CdBr_2$ |
| » | » $CaCl_2$ | » | » $BaBr_2$ |
| » | » $SrCl_2$ | 0,1 norm. $H_2SO_4$ | 0,1 norm. $Li_2SO_4$ |
| » | » $CdCl_2$ | » | » $Na_2SO_4$ |
| » | » $BaCl_2$ | » | » $K_2SO_4$ |
| | | » | » $Rb_2SO_4$ |
| | | » | » $Cs_2SO_4$ |
| 0,01 norm. HCl | 0,01 norm. LiCl | » | » $BeSO_4$ |
| » | » NaCl | » | » $MgSO_4$ |
| » | » KCl | » | » $CuSO_4$ |
| » | » RbCl | » | » $ZnSO_4$ |
| » | » CsCl | » | » $CdSO_4$ |

b. Die Lösungen A und B sind von verschiedener Konzentration.

| Elektrolyt A | Elektrolyt B | Elektrolyt A | Elektrolyt B |
|---|---|---|---|
| 0,1 norm. HCl | 0,01 norm. LiCl | 0,01 norm. HCl | 0,1 norm. LiCl |
| » | » NaCl | » | » NaCl |
| » | » KCl | » | » KCl |
| » | » RbCl | » | » RbCl |
| » | » CsCl | » | » CsCl |
| 0,1 norm. $H_2SO_4$ | 0,05 norm. $ZnSO_4$ | | |

## A. Ketten nach dem Schema I.

Die nach diesem Schema zusammengesetzten thermoelektrischen Ketten wurden teilweise zu dem Zweck ausgeführt, die Genauigkeit zu ermitteln, mit welcher die E. M. K. von Ketten wie die zu messenden

mit meiner Anordnung bestimmt werden kann; denn da sich diese Ketten nach Gleichung (1) berechnen lassen, so bietet die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werten der E. M. K. ein Mass für die Genauigkeit der Messung.

Andererseits bewog mich noch ein anderer Umstand dazu, einzelne dieser Ketten zu messen, besonders die in den Tabellen II und III wiedergegebenen. Erstere ist schon von *Duane*[1]) gemessen und auch berechnet worden. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung, besonders das genaue Zusammenfallen eines sowohl beobachteten wie auch berechneten Maximums der E. M. K. war *Duane* «ein schlagender Beweis der *Nernst*'schen Theorie». Da nun aber *Duane* zur Berechnung der Kette Werte für die Wanderungsgeschwindigkeiten der Jonen verwendete, die zum Teil beträchtlich gegen die jetzt gebräuchlichen abweichen, war es mir nötig erschienen, mit Hülfe dieser neuern Werte die Rechnung an den *Duane*'schen Beobachtungen zu wiederholen. Das Resultat war ein für die *Nernst*'sche Theorie bedeutend weniger günstiges als das *Duane*'sche. Die berechnete Temperatur, für welche das erwähnte Maximum auftreten sollte, wich um nicht weniger als $10^0$ von der beobachteten ab. Die Erklärung dieser Diskrepanz will ich bei der Diskussion der Messungen dieser Ketten zu geben versuchen.

Ich lasse nun die Tabellen für einige dieser Ketten folgen und füge auch zum Vergleich die von *Duane* gefundenen Werte bei (Tab. II$^b$).

Ich nenne in der üblichen Weise die E. M. K. positiv, wenn der thermoelektrische Strom im eingeschlossenen Elektrolyten von der kalten zur warmen Kontaktstelle fliesst.

**Tab. I.**

Kette: 0,1 n KCl | 0,01 n KCl | 0,1 n KCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | $E \times 10^4$ Volt | | beob. — ber. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | beobachtet | berechnet | |
| $16^0,5$ | 16,5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 16 ,6 | 29,5 | 12,9 | 2,71 | 2,61 | + 0,10 |
| 16 ,8 | 38,2 | 21,4 | 4,48 | 4,44 | + 0,04 |
| 17 ,0 | 48,6 | 31,6 | 7,19 | 6,77 | + 0,42 |
| 17 ,3 | 57,1 | 39,8 | 8,74 | 8,74 | 0 |
| 17 ,6 | 67,2 | 49,6 | 10,56 | 11,22 | — 0,66 |
| 17 ,8 | 78,2 | 60,4 | 13,15 | 14,09 | — 0,94 |

[1]) *Duane*, loc. c.

**Tab. II.**

Kette: 0,1 n HCl | 0,01 n HCl | 0,1 n HCl

| Zeit | $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | Korrektion infolge Elektrod.pot. | $E \times 10^4$ Volt | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | beobachtet | korrigiert | berechnet | korr.—ber. |
| $11^h 50^m$ | 11,0 | 11,0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| 12 15 | 11,2 | 26,2 | 15,0 | + 0.10 | — 4,65 | — 4,55 | — 4,49 | — 0.06 |
| 35 | 11,2 | 38,6 | 27,4 | 0.19 | — 7,32 | — 7,13 | — 7,04 | — 0.09 |
| 50 | 11,2 | 46,4 | 35,2 | 0.25 | — 8,27 | — 8,02 | — 8,11 | + 0.09 |
| 1 10 | 11,2 | 53,7 | 42,5 | 0.34 | — 9,08 | — 8,74 | — 8,73 | — 0.01 |
| 30 | 11,3 | 63,3 | 52,0 | 0.42 | — 9,35 | — 8,93 | — 8,95 | + 0.02 |
| 45 | 11,3 | 68,3 | 57,0 | 0.49 | — 9,01 | — 8,52 | — 8,83 | + 0.31 |
| 2 00 | 11,3 | 81,4 | 70,1 | 0.55 | — 7,19 | — 6,64 | — 7,72 | + 1.08 |
| 10 | 11,3 | 70,0 | 58,7 | 0.59 | — 8,13 | — 7,54 | — 8,73 | + 1.19 |
| 25 | 11,2 | 55,0 | 43,8 | 0.66 | — 7,80 | — 7,14 | — 8,86 | + 1.72 |
| 50 | 11,1 | 32,3 | 21,2 | 0.77 | — 5,09 | — 4,32 | — 5,83 | + 1.51 |
| 3 00 | 11,0 | 11,0 | 0 | 0.81 | — 0,81 | 0 | 0 | 0 |

**Tab. IIb** (Duane)[1]).

Kette: 0,114 n HCl | 0,009 n HCl | 0,114 n HCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | $E \times 10^4$ Volt | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | beobach. (korr.) | berechnet | beob. — berechn. |
| 13,2 | 22,2 | 9,0 | 2,24 | 2,36 | — 0,12 |
| 13,4 | 33,4 | 20,0 | 4,28 | 4,38 | — 0,10 |
| 13,5 | 43,3 | 29,8 | 5,40 | 5,37 | + 0,03 |
| 13,7 | 54,2 | 40,5 | 5,46 | 5,56 | — 0,10 |
| 13,9 | 63,6 | 49,7 | 4,79 | 4,77 | + 0,02 |
| 14,1 | 72,2 | 58,1 | 3,42 | 3,89 | — 0,47 |

Die in Tab. II mit zunehmender Ordnungszahl der Beobachtung grösser werdende Abweichung der beobachteten E. M. K. von der berechneten, erklärt sich leicht aus Gleichung (1). Die E. M. K. ist proportional dem Logarithmus des Verhältnisses der Konzentrationen der beiden Lösungen. Je öfter nun dieselben zum Kontakt gebracht werden, besonders bei höherer Temperatur, desto mehr vermischen sie sich, desto kleiner wird somit der Logarithmus ($c_1 : c_2$) und desto kleiner also auch die E. M. K., was in der Tat sich aus der Tab. II ergiebt.

[1]) Offenbar muss hier ein Versehen oder ein Druckfehler vorliegen. Die beiden Lösungen müssen miteinander vertauscht werden, sonst stimmt das Vorzeichen der E. M. K. nicht.

Eine noch grössere Störung verursacht diese schädliche Diffusion bei der folgenden Kette (Tab. III), bei welcher das Verhältnis der Konzentrationen gleich 100 : 1 ist. Aus der Gleichung (1) folgt, dass die Thermokräfte dieser Kette doppelt so gross sein müssen wie die, gleichen Temperaturdifferenzen entsprechenden, der Kette in Tab. II, vorausgesetzt jedoch, dass die konstanten Temperaturen $t_1$ der beiden Ketten einander gleich sind. Da dies hier auch nahezu der Fall ist — die beiden konstanten Temperaturen liegen nur um $0^0,3$ auseinander — so können wir uns die Berechnung der Kette in Tab. III ersparen, indem wir nach einer kleinen Coordinatenparallelverschiebung die graphisch aufgetragenen elektromotorischen Kräfte in Tab. II verdoppeln, wodurch wir diejenigen der Kette von Tab. III erhalten. Die in Tab. III unter «berechnet» angegebenen Werte sind auf diese Weise ermittelt. Der in Tab. III$^a$ angegebene Wert hingegen ist direkt berechnet.

**Tab. III.**

Kette: 0,1 n HCl | 0,001 n HCl | 0,1 n HCl

| Zeit | $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | Korrektion infolge Elektrod. pot. | $E \times 10^4$ Volt | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | beobachtet | beob. korr. | berechnet | beob.–ber. |
| $12^h\,00^m$ | 10,9 | Elektrodenpotent.: | | — 0,81 | + 0,81 | | | |
| 1 5 | 10,9 | 23,5 | 12,6 | — 0,60 | — 6,78 | — 7,38 | — 7,38 | 0 |
| 30 | 11,0 | 40,0 | 29,0 | — 0,52 | — 11,92 | — 12,44 | — 14,51 | + 2,07 |
| 50 | 11,0 | 48,3 | 37,3 | — 0,46 | — 13,42 | — 13,88 | — 16,62 | 2,74 |
| 2 10 | 11,0 | 54,0 | 43,0 | — 0,40 | — 13,95 | — 14,35 | — 17,50 | 3,15 |
| 25 | 11,0 | 60,0 | 49,0 | — 0,35 | — 14,22 | — 14,57 | — 17,90 | 3,33 |
| 40 | 11,0 | 67,5 | 56,5 | — 0,30 | — 13,95 | — 14,25 | — 17,72 | 3,47 |
| 55 | 11,0 | 73,0 | 62,0 | — 0,26 | — 11,65 | — 11,91 | — 16,88 | 4,97 |
| 3 5 | 11,0 | 63,5 | 52,5 | — 0,22 | — 11,79 | — 12,01 | — 17,94 | 5,93 |
| 25 | 11,0 | 48,5 | 37,5 | — 0,16 | — 10,70 | — 10,86 | — 16,65 | 5,79 |
| 45 | 11,0 | 30,3 | 19,3 | — 0,10 | — 6,50 | — 6,60 | — 10,95 | 4,35 |
| 55 | 11,0 | Elektrodenpotent.: | | — 0,07 | + 0,07 | | | |

Zur Prüfung, ob die aus dieser Tabelle ersichtlichen grossen Abweichungen der beobachteten Werte von den berechneten tatsächlich von der störenden Diffusion und nicht von einer eventuellen Unvollkommenheit der Gleichung (1) herrühren, bestimmte ich die E. M. K. einer gleichen Kette nur für eine einzige Temperaturdifferenz, wobei frisch hergestellte Lösungen sich berührten. Wie die nächste Tab. III$^a$ zeigt, stimmt die beobachtete E. M. K. mit der berechneten sehr gut überein, besonders wenn man berücksichtigt, dass bei der hohen beobachteten Temperatur die Diffusion schon sehr rasch vor sich geht.

**Tab. III a.**

Kette: 0,1 n HCl | 0,001 n HCl | 0,1 n HCl

| Zeit | $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | Korrektion infolge Elektrod. pot. | $E \times 10^4$ Volt beobachtet | beob. korr. | berechnet | beob.–ber. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $5^h 5^m$ | 10,4 | Elektrodenpotent.: | | 0 | 0 | | | |
| 30 | 10,4 | 79,3 | 68,9 | — 0,05 | — 15,57 | — 15,62 | — 16,30 | 0,68 |
| 40 | 10,4 | Elektrodenpotent.: | | — 0,07 | + 0,07 | | | |

### Berechnung und Diskussion der Ketten nach Schema I.

Zur Zahlenrechnung müssen wir der Gleichung (1) eine andere Form geben, weil die darin enthaltenen Wanderungsgeschwindigkeiten der Jonen von der Temperatur abhängen. *Duane* drückt dieselben zunächst durch die *Hittorf*'schen Überführungszahlen n aus mit Hülfe der bekannten Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} u &= (1-n)\,\lambda \\ v &= n\,\lambda \end{aligned}\right\} \text{(a)}$$

wo $\lambda$ das molekulare Leitvermögen der unendlich verdünnten Lösung bedeutet. Durch Anwendung der Gleichungen (a) auf die Temperaturen $t_1$ und $t_2$ erhalten wir:

$$\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} = 1 - 2n_1 \quad \text{und} \quad \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} = 1 - 2n_2 \qquad \text{(b)}$$

und durch Substitution dieser Werte (b) in Gleichung (1) erhalten:

$$E = R\left\{T_1(1-2n_1) - T_2(1-2n_2)\right\} \log \frac{\mu_1}{\mu_2} \qquad (1)'$$

Hier bedeuten jetzt $n_1$ und $n_2$ die Überführungszahlen bei den Temperaturen $T_1$ und $T_2$. Nehmen wir nun weiter mit *Duane* an, diese Zahlen seien lineare Funktionen der Temperatur von der Form:

$$n_1 = n\left\{1 + \alpha(t_1 - 18^0)\right\} \text{ oder}$$

$$n_1 = n\left\{1 + \alpha(T_1 - 291)\right\} \text{ und } n_2 = n\left\{1 + \alpha(T_2 - 291)\right\} \qquad \text{(c)}$$

wo n die Überführungszahl bei $18^0$ und $\alpha$ ihren Temperaturkoëffizienten bedeuten, so erhält Gleichung (1)' nach Substitution der Werte (c) die Form:

$$E = R\left\{(T_1 - T_2)(1-2n) - 2n\alpha\left[T_1(T_1 - 291) - T_2(T_2 - 291)\right]\right\} \log \frac{\mu_1}{\mu_2} \qquad (1)''$$

Durch eine einfache Umrechnung erhält zuletzt diese Gleichung folgende, zum Zahlenrechnen bequemere Form:

$$E = R \log \frac{\mu_1}{\mu_2}(t_1 - t_2)\left\{1 - 2n - 255 \cdot 2n\alpha - 2n\alpha(t_1 + t_2)\right\} \qquad (1)'''$$

Setzen wir in dieser Gleichung die Konstanten:

$$R \log \frac{\mu_1}{\mu_2} (1 - 2n - 255 \cdot 2n\alpha) = b$$

$$- R \log \frac{\mu_1}{\mu_2} \cdot 2n\alpha = c$$

so geht die Gleichung (1) in die einfache Form über:

$$E = (t_1 - t_2) \left\{ b + c (t_1 + t_2) \right\} \qquad (1)''''$$

wobei b und c Konstante bedeuten, die jeder nach dem Schema I zusammengesetzten Kette eigentümlich sind[1]). Sie hängen ab von der Konzentration des in der Kette vorkommenden Elektrolyten und von der Überführungszahl von dessen Anion.

Wir ersehen aus Gleichung (1)'''', dass die E. M. K. nicht nur Null wird, wenn die beiden Kontaktstellen der Kette gleiche Temperatur besitzen, sondern auch wenn die Summe der Temperaturen, auf welcher sich die beiden Trennungsflächen befinden, einen bestimmten, nur von der Überführungszahl des in der Lösung enthaltenen Anions abhängigen Wert erreicht, wenn:

$$t_1 + t_2 = - \frac{b}{c} = \frac{1 - 2n}{2n\alpha} - 255^0 \qquad \text{ist.}$$

Für die aus verschieden konzentrierten Lösungen von z. B. Chlorwasserstoff zusammengesetzten Ketten, wo

$$\alpha = 0{,}00\,502 \text{ und } n = 0{,}172 \qquad \text{ist, wird}$$

$$t_1 + t_2 = 126^0.$$

Durch graphische Extrapolation der in Tab. II angegebenen beobachteten E. M. Kräfte ergiebt sich für diese Temperatur, wo die E. M. K. wieder Null wird, ungefähr 121°, was mit dem berechneten Werte gut übereinstimmt.

Wenden wir uns nun zur numerischen Berechnung der elektromotorischen Kräfte: *Duane* verfährt folgendermassen: da der Temperatur-

[1]) Die Bemerkung ist hier vielleicht nicht uninteressant, dass schon im Jahre 1863 *M. Avenarius* (Pogg. Ann. CXIX, p. 406) für die thermo-elektromotorischen Kräfte von Metallthermoketten eine Formel aufgestellt hat, die mit der Gleichung (1) in der von mir gegebenen Form (1)'''' vollkommen identisch ist. Da meines Wissens noch Niemand darauf aufmerksam gemacht hat, so sei noch kurz erwähnt: *Avenarius* erhielt diese Gleichung aus der Annahme, dass 1) nur die Lötstellen Quellen der thermo-elektromotorischen Erregung seien, und dass 2) die elektromotorischen Kräfte Funktionen der Temperatur seien von der Form: $E = a + bt + ct^2$. Durch Anwendung dieser Beziehung auf die beiden Lötstellen erhielt *Avenarius* sodann die Gleichung (1)''''. Im Jahre 1873 (Pogg. Ann. CXLIX, p. 372) leitete er unter Beibehaltung der Annahme 1) die Gleichung auch theoretisch ab, indem er von Betrachtungen von *W. Thomson* (Proc. of Edinb. Soc. III, 255) ausging, die auf der mechanischen Wärmetheorie basieren. (Ableitung der Formel vergl. auch *Tait,* Pogg. Ann. CLII, p. 427, 1874).

coëffizient $\alpha$ von KCl nicht bekannt ist, so bestimmt er denselben in der Weise, dass er die beobachteten elektromotorischen Kräfte nacheinander in die Gleichung (1)" einsetzt und die gefundenen Werte für $\alpha$ zum Mittel vereinigt. Als Mittel aus 4 Beobachtungen erhält er den Wert:

$$\alpha_n^{KCl} = 0 \cdot 000\,253$$

wobei der zur Rechnung benützte Wert der Überführungszahl:

$$n_{KCl} = 0{,}511$$

aus den von *Kohlrausch*[1]) 1893 veröffentlichten Wanderungsgeschwindigkeiten abgeleitet ist. Seit jenem Jahre ist die Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeiten eine, wenn auch noch nicht befriedigende, so doch bedeutend bessere geworden. Rechnet man mit Hülfe der von *Kohlrausch*[2]) oder *Drucker*[3]) im Jahre 1907 veröffentlichten Geschwindigkeiten, so wird

$$n_{KCl} = 0{,}503$$

und damit als Mittel für $\alpha$ aus den sechs Beobachtungen der Tab. I

$$\alpha_n^{KCl} = 0{,}000316$$

welches um etwa 25 % von dem *Duane*'schen abweicht. Die gute Übereinstimmung der beobachteten und der berechneten Werte für die E. M. K. bei *Duane* und in Tab. I scheint somit nicht als einwandsfreier Beweis für die Richtigkeit der Gleichung (1) gelten zu dürfen. Viel sicherer jedoch wird die Gleichung bestätigt durch die beiden in den Tabellen II und III angegebenen Ketten.

Für solche Ketten rechnet *Duane* den Temperaturcoëffizienten aus dem Werte von $\alpha$ für Chlornatrium und aus den von *Déguisne*[4]) angegebenen Temperaturcoëffizienten der Leitfähigkeit. Er findet den Wert:

$$\alpha_n^{HCl} = 0{,}00500$$

während ich mit Hülfe des korrigierten, oben angegebenen, Temperaturcoëffizienten für Chlorkalium finde:

$$\alpha_n^{HCl} = 0{,}00502$$

in guter Übereinstimmung mit dem *Duane*'schen Werte. Mit Hülfe dieses Wertes und der Überführungszahl

$$n_{HCl} = 0{,}179$$

berechnete *Duane* die in Tabelle II$^b$ angegebene Kette und fand seltsamerweise gute Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung, trotz-

---

[1]) *Kohlrausch*, Wied. Ann. **50** p. 385 (1893).
[2]) derselbe , Zeitschr. für physik. Chemie **58** p. 641 (1907).
[3]) *Drucker*, Zeitschr. für Elek. chem. **13** p. 81 (1907).
[4]) *Déguisne*, Dissertation, Strassburg (1895).

dem sein Wert für $n_{HCl}$ falsch ist; denn, aus den neuern Zahlen für die Wanderungsgeschwindigkeiten berechnet, ergibt sich

$$n_{HCl} = 0.172.$$

Wie man aus den Tabellen II und III ersehen kann, erreicht die E. M. K. dieser Ketten ein Maximum. Stellt man die gefundenen Werte der E. M. K. graphisch als Funktion der zugehörigen Temperaturdifferenzen dar, so sieht man sofort, dass die Maxima der beiden Ketten auf dieselbe Temperatur fallen (62°). Dies folgt auch aus Gleichung (1): Die E. M. K. wird ein Maximum, wenn der erste Differentialquotient nach der variabeln Temperatur $T_2$ verschwindet, wobei aber $T_1$ konstant bleiben muss. Wir erhalten aus Gleichung (1)''':

$$\frac{dE}{dT_2} = R \log \frac{\mu_1}{\mu_2} \left\{ -1 + 2n + (2T_2 - 291)\, 2n\alpha \right\}$$

und für das Maximum:

$$T_2 = \frac{1 - 2n\ (1 - 291\ \alpha)}{4n\alpha}$$

Daraus ergiebt sich:

$$T_2 = 335°,3 \text{ oder } t_2 = 62°,3$$

ein Wert, der fast genau mit den beobachteten Werten (62°) übereinstimmt. Aus der Gleichung für $T_2$ ist auch ersichtlich, warum die Maxima der beiden Ketten der Tabellen II und III auf dieselbe Temperatur fallen: Das Verhältnis der Konzentrationen ist in diesem Ausdruck nicht mehr enthalten; was für Konzentrationen $\mu_1$ und $\mu_2$ wir auch wählen, immer wird bei genügender Verdünnung die Kette:

HCl Gehalt $\mu_1$ | HCl Gehalt $\mu_2$ | HCl Gehalt $\mu_1$

ein Maximum der E. M. K. aufweisen, das bei einer Temperatur von 62°,3 liegt.

*Duane* berechnet dieses Maximum auch mit den oben angegebenen Werten für $n_{HCl}$ und $\alpha$ und findet

$$T_2 = 324° \text{ oder } t_2 = 51°$$

wobei sein beobachtetes Maximum bei ungefähr 50° liegt. Wie ist dies zu erklären? — Bei der *Duane*'schen Versuchsanordnung war nicht dafür gesorgt, dass bei jeder Messung erneuerte Lösungen A und B sich berührten. Diese Lösungen vermischten sich während einer Beobachtungsreihe umsomehr, je öfter sie miteinander in Berührung kamen. Das erklärt nun, warum *Duane* zu kleine Werte für die E. M. K. fand (vide pag. 21f) und gibt Aufschluss über die Abweichung des Maximums. Nehmen wir z. B. an, die E. M. K. in Tab. II (pag. 21) wäre durch diese Mischung der beiden Lösungen bei jeder Messung der E. M. K. um 5% gesunken, so hätten sich statt der Werte:

$E \times 10^4$ Volt = 4,55 7,13 8,02 8,74 **8,93** 8,52 die Werte ergeben:
4,32 6,41 6,82 **6,99** 6,70 5,96 bei den Temperaturen:
$t_2$ = 26°,2 38°,6 46°,4 **53°,7** **63°,3** 68°,3, also jetzt mit einem Maximum der E. M. K. bei etwa 53°, ungefähr wie es *Duane* fand. Die Übereinstimmung des von *Duane* mit fehlerhaften Zahlen berechneten Wertes mit dem beobachteten ist demnach eine zufällige.

Die in Tabellen II und III angegebenen Beobachtungen bestätigen hingegen die Gleichung (1) vollkommen. Die Übereinstimmung kann, in Anbetracht der immer noch nicht ganz sichern Kenntnis der Wanderungsgeschwindigkeiten und ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, keine bessere sein.

Es sei hier auch noch erwähnt, dass ich für die «elektrolytische Gaskonstante» R den von *Weinstein*[1]) angegebenen Zahlenwert zur Rechnung benützte:

$$R = 8613 \cdot 10^{-8} \text{ Volt also } R \overset{e}{\log} \frac{\mu_1}{\mu_2} = 0{,}8613 \cdot 10^{-4} \overset{e}{\log} \frac{\mu_1}{\mu_2} \text{ Volt.}$$

Ersetzt man noch die natürlichen Logarithmen durch *Briggi*sche, so wird

$$R \overset{e}{\log} \frac{\mu_1}{\mu_2} = 0{,}0001983 \cdot \overset{10}{\log} \frac{\mu_1}{\mu_2} \text{ Volt.}$$

Aus den Tabellen I bis III ergiebt sich ferner, dass mit der in dieser Arbeit angewendeten Messungsmethode die elektromotorischen Kräfte von den zu messenden Thermoketten bis auf mehrere Milliontel Volt genau ermittelt werden können.

### B. Ketten nach dem Schema II.

Bevor ich zur Einzelbesprechung dieser Ketten übergehe, will ich eine kurze Übersicht über dieselben geben. Alle haben die Form:

Elektrode | Säure vom Gehalt $\mu$ | Lösung eines dieser Säure Salzes ($T_1$) | ($T_2$) Säure v. Geh. $\mu$ | Elektrode

Die Elektrode ist auch hier eine depolarisirte Quecksilberelektrode. Als Depolarisator dient das feste Quecksilbersalz der in der Kette vorkommenden Säure. Sämtliche Ketten lassen sich in Bezug auf die von der Säure eingeschlossene Salzlösung in zwei Gruppen zusammenfassen:

1. Gruppe: Die Lösungen haben gleiche molekulare Konzentration und zwar sind sie 0,1 normal, d. h. es befinden sich 0,1 gr. Aequi valente des Elektrolyten im Liter der Lösung. Einige Ketten wurden auch mit der Konzentration 0,01 normal ausgeführt. Das Kation des eingeschlossenen Elektrolyten ist entweder einwertig ($\dot{R}$) oder zweiwertig ($\ddot{R}$).

[1]) *B. Weinstein,* Thermodynamik Bd. III.[2] p. 911. (1908).

2. Gruppe: Der eingeschlossene Elektrolyt ist von anderer Konzentration als die Säure. Das Kation ist einwertig. Das Anion ist in allen Ketten dasselbe.

Bei allen untersuchten Ketten ist die thermo-elektromotorische Kraft positiv, d. h. der Strom fliesst in der Kette von der kalten zur warmen Kontaktstelle.

**1. Gruppe (Tab. IV):**

| Kation | a. Chloride | b. Bromide | c. Sulfate |
|---|---|---|---|
| *α*) $\dot{R}$ | $HCl \mid \dot{R}Cl \mid HCl$ | $HBr \mid \dot{R}Br \mid HBr$ | $\frac{1}{2}H_2SO_4 \mid \frac{1}{2}\dot{R}_2SO_4 \mid \frac{1}{2}H_2SO_4$ |
| *β*) $\ddot{R}$ | $HCl \mid \frac{1}{2}\ddot{R}Cl_2 \mid HCl$ | $HBr \mid \frac{1}{2}\ddot{R}Br_2 \mid HBr$ | $\frac{1}{2}H_2SO_4 \mid \frac{1}{2}\ddot{R}SO_4 \mid \frac{1}{2}H_2SO_4$ |

**2. Gruppe (Tab. V):**

*a)* 0,1 HCl | 0,01 $\dot{R}$Cl | 0,1 HCl  |  *b)* 0,01 HCl | 0,1 $\ddot{R}$Cl | 0,01 HCl

In den folgenden Tabellen will ich mich auf das Wesentlichste der Messungen beschränken. Die elektromotorischen Kräfte sind angegeben in zehntausendsteln Volt. Neben den direkt «gemessenen» Werten der E. M. K. sind ihre, in Bezug auf die eventuelle Ungleichheit der Elektroden, «korrigierten» Werte angegeben (vergl. Tabellen II und III).

**1. Gruppe: Tabelle IV.**

a. Chloride.

*α*. mit einwertigem Kation.

1. Kette: 0,1 HCl | 0,1 LiCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt gemessen | E × 10⁴ Volt korrigiert |
|---|---|---|---|---|
| 9,3 | 26,1 | 16,8 | 65,8 | 65,2 |
| 9,3 | 36,5 | 27,2 | 122,2 | 121,6 |
| 9,4 | 48,5 | 39,1 | 154,5 | 153,9 |
| 9,5 | 55,6 | 46,1 | 185,8 | 185,2 |
| 9,5 | 67,8 | 58,3 | 268,3 | 267,7 |

2. Kette: 0,01 HCl | 0,01 LiCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt gemessen | E × 10⁴ Volt korrigiert |
|---|---|---|---|---|
| 9,3 | 17.7 | 8,4 | 36,5 | 35,7 |
| 9,4 | 28,6 | 19,2 | 78,1 | 77,2 |
| 9,4 | 40,7 | 31,3 | 132,8 | 131,9 |
| 9,5 | 48,2 | 38,7 | 168,6 | 167,7 |
| 9,6 | 58,0 | 48,4 | 212,1 | 211,2 |
| 9,6 | 69,0 | 59,4 | 272,2 | 271,2 |

3. Kette: 0,1 HCl | 0,1 NaCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt gemessen | E × 10⁴ Volt korrigiert |
|---|---|---|---|---|
| 9,2 | 75,5 | 66,3 | 283,5 | 284,2 |
| 9,2 | 62,5 | 53,3 | 204,3 | 205,1 |
| 9,2 | 49,8 | 40,6 | 154,5 | 155,5 |
| 9,1 | 38,1 | 29,0 | 98,9 | 100,0 |
| 9,0 | 27,5 | 18,5 | 64,3 | 65,5 |
| 9,3 | 19,2 | 9,9 | 29,6 | 31,0 |
| 9,5 | 9,5 | 0 | — 1,6 | 0 |

4. Kette: 0,01 HCl | 0,01 NaCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt gemessen | E × 10⁴ Volt korrigiert |
|---|---|---|---|---|
| 9,4 | 21,5 | 12,1 | 35,1 | 34,3 |
| 9,4 | 31,7 | 22,3 | 72,7 | 71,8 |
| 9,4 | 42,2 | 32,8 | 112,7 | 111,8 |
| 9,4 | 52,0 | 42,6 | 153,8 | 152,9 |
| 9,4 | 61,7 | 52,3 | 193,4 | 192,5 |
| 9,4 | 72,6 | 63,2 | 236,6 | 235,6 |

5. Kette: 0,1 HCl | 0,1 KCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,5 | 73,3 | 63,8 | 237,0 | 237,0 |
| 9,4 | 56,7 | 47,3 | 172,6 | 172,6 |
| 9,4 | 48,0 | 38,6 | 144,8 | 144,8 |
| 9,5 | 33,0 | 23,5 | 86,2 | 86,2 |
| 9,5 | 21,4 | 11,9 | 43,2 | 43,3 |

6. Kette: 0,01 HCl | 0,01 KCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,2 | 16,3 | 7,1 | 25,7 | 24,0 |
| 9,2 | 27,4 | 18,2 | 74,0 | 72,3 |
| 9,3 | 36,6 | 27,3 | 115,1 | 113,3 |
| 9,3 | 47,5 | 38,2 | 148,6 | 146,3 |
| 9,2 | 57,0 | 47,8 | 190,7 | 188,8 |
| 9,3 | 72,6 | 63,3 | 243,1 | 241,2 |

7. Kette: 0,1 HCl | 0,1 RbCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,2 | 22,1 | 12,9 | 42,3 | 42,5 |
| 9,3 | 32,9 | 23,6 | 75,9 | 76,1 |
| 9,3 | 44,7 | 35,4 | 118,2 | 118,4 |
| 9,3 | 51,6 | 42,3 | 142,1 | 142,2 |
| 9,3 | 62,2 | 52,9 | 168,1 | 168,2 |
| 9,4 | 73,2 | 63,8 | 220,9 | 221,0 |

8. Kette: 0,01 HCl | 0,01 RbCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,2 | 17,0 | 7,8 | 28,4 | 27,0 |
| 9,2 | 29,2 | 20,0 | 70,8 | 69,4 |
| 9,2 | 38,2 | 29,0 | 96,9 | 95,5 |
| 9,3 | 49,4 | 40,1 | 142,1 | 140,7 |
| 9,3 | 57,6 | 48,3 | 171,2 | 169,8 |
| 9,4 | 71,0 | 61,6 | 217,3 | 215,9 |

9. Kette: 0,1 HCl | 0,1 CsCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,7 | 19,1 | 9,4 | 30,4 | 29,8 |
| 9,8 | 29,4 | 19,6 | 61,8 | 61,2 |
| 9,8 | 40,1 | 30,3 | 96,4 | 95,8 |
| 9,8 | 46,8 | 37,0 | 119,5 | 118,9 |
| 9,8 | 60,0 | 50,2 | 171,3 | 170,7 |
| 9,8 | 72,0 | 62,2 | 201,6 | 201,0 |

10. Kette: 6,01 HCl | 0,01 CsCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,0 | 16,4 | 7,4 | 24,3 | 23,1 |
| 9,1 | 29,4 | 20,3 | 66,1 | 64,8 |
| 9,0 | 39,5 | 30,5 | 98,2 | 96,9 |
| 9,1 | 49,6 | 40,5 | 124,9 | 123,6 |
| 9,1 | 59,0 | 49,9 | 159,3 | 157,9 |
| 9,2 | 68,6 | 59,4 | 197,6 | 196,1 |

*β.* mit zweiwertigem Kation.

1. Kette: 0,1 HCl | 0,1 $BeCl_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,3 | 68,4 | 59,1 | 213,4 | 213,4 |
| 9,3 | 67,3 | 58,0 | 200,3 | 200,3 |
| 9,3 | 51,9 | 42,6 | 151,4 | 151,4 |
| 9,4 | 40,6 | 31,2 | 100,9 | 100,9 |

1′. Kette: 0,1 HCl | 0,1 $BeCl_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,2 | 70,5 | 61,3 | 239,6 | 239,4 |
| 9,2 | 56,6 | 47,4 | 221,3 | 221,1 |
| 9,2 | 47,3 | 38,1 | 131,5 | 131,3 |
| 9,2 | 38,2 | 29,0 | 80,8 | 80,6 |
| 9,4 | 27,6 | 18,2 | 27,1 | 26,9 |
| 9,4 | 19,2 | 9,8 | 13,5 | 13,3 |

2. Kette: 0,1 HCl | 0,1 $MgCl_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,3 | 73,6 | 64,3 | 255,3 | 255,3 |
| 9,3 | 59,8 | 50,5 | 185,8 | 185,8 |
| 9,3 | 51,2 | 41,9 | 155,4 | 155,4 |
| 9,3 | 41,1 | 31,8 | 112,9 | 112,9 |
| 9,3 | 28,7 | 19,4 | 60,7 | 60,7 |
| 9,2 | 19,8 | 10,6 | 37,9 | 37,9 |

3. Kette: 0,1 HCl | 0,1 $CaCl_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,2 | 71,9 | 62,7 | 221,3 | 221,3 |
| 9,0 | 60,4 | 51,4 | 179,2 | 179,2 |
| 9,0 | 52,3 | 43,3 | 143,5 | 143,5 |
| 9,0 | 40,8 | 31,8 | 104,9 | 104,9 |
| 9,0 | 31,1 | 22,1 | 68,8 | 68,7 |
| 9,0 | 21,2 | 12,2 | 40,5 | 40,4 |

4. Kette: 0,1 HCl | 0,1 $SrCl_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,2 | 73,7 | 64,5 | 218,6 | 218,6 |
| 9,2 | 59,3 | 50,1 | 169,9 | 169,8 |
| 9,3 | 51,4 | 42,1 | 131,5 | 131,4 |
| 9,3 | 40,7 | 31,4 | 104,2 | 104,1 |
| 9,2 | 29,3 | 20,1 | 70,1 | 69,9 |
| 9,2 | 19,0 | 9,8 | 33,8 | 33,6 |

5. Kette: 0,1 HCl | 0,1 $BaCl_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,3 | 73,7 | 64,4 | 206,8 | 207,1 |
| 9,3 | 60,5 | 51,2 | 160,7 | 161,0 |
| 9,4 | 50,4 | 41,0 | 123,5 | 123,9 |
| 9,4 | 39,4 | 30,0 | 88,9 | 89,4 |
| 9,4 | 25,3 | 15,9 | 53,4 | 53,9 |

6. Kette: 0,1 HCl | 0,1 $CdCl_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 14,3 | 72,2 | 57,9 | 207,6 | 206,9 |
| 14,2 | 57,3 | 43,1 | 163,5 | 162,7 |
| 14,2 | 54,1 | 39,9 | 149,1 | 148,3 |
| 14,1 | 42,1 | 28,0 | 105,9 | 105,1 |
| 14,1 | 31,6 | 17,5 | 57,1 | 56,3 |
| 14,1 | 22,2 | 8,1 | 34,7 | 33,8 |

6′. Kette: 0,1 HCl | 0,1 $CdCl_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 14,0 | 71,5 | 57,5 | 218,0 | 217,2 |
| 14,0 | 55,7 | 41,7 | 146,6 | 145,7 |
| 14,0 | 42,5 | 28,5 | 103,3 | 102,4 |
| 13,9 | 31,8 | 17,9 | 54,4 | 53,4 |
| 13,9 | 22,8 | 8,9 | 39,9 | 38,9 |

## b. Bromide.

### *a.* mit einwertigem Kation.

1. Kette: 0,1 HBr | 0,1 NaBr

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 13,5 | 66,5 | 53,0 | 201,1 | 200,7 |
| 13,5 | 53,2 | 39,7 | 160,2 | 159,7 |
| 13,5 | 41,7 | 28,2 | 116,4 | 115,8 |
| 13,5 | 30,8 | 17,3 | 70,3 | 69,7 |
| 13,5 | 21,8 | 8,3 | 41,3 | 40,6 |

2. Kette: 0,1 HBr | 0,1 KBr

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2-t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 14,6 | 73,7 | 59,1 | 221,4 | 220,5 |
| 14,6 | 58,5 | 43,9 | 162,3 | 161,6 |
| 14,6 | 45,2 | 30,6 | 107,4 | 106,8 |
| 14,6 | 33,7 | 19,1 | 61,1 | 60,6 |
| 14,6 | 23,9 | 9,3 | 28,0 | 27,6 |

*β.* mit zweiwertigem Kation.

1. Kette: 0,1 HBr | 0,1 $MgBr_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 14,1 | 74,7 | 60,6 | 236,9 | 237,6 |
| 14,2 | 57,5 | 43,3 | 162,2 | 163,0 |
| 14,2 | 41,8 | 27,6 | 103,4 | 104,2 |
| 14,3 | 30,0 | 15,7 | 57,2 | 58,1 |
| 14,4 | 22,2 | 7,8 | 29,3 | 30,2 |

2. Kette: 0,1 HBr | 0,1 $CaBr_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 14,1 | 75,0 | 60,9 | 213,5 | 213,6 |
| 14,0 | 54,2 | 40,2 | 129,6 | 129,6 |
| 14,0 | 43,5 | 29,5 | 103,3 | 103,3 |
| 13,9 | 34,2 | 20,3 | 78,3 | 78,3 |
| 13,9 | 24,2 | 10,3 | 42,5 | 42,5 |

3. Kette: 0,1 HBr | 0,1 $SrBr_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 13,9 | 74,4 | 60,5 | 198,7 | 201,3 |
| 13,8 | 58,0 | 44,2 | 151,8 | 154,5 |
| 13,8 | 41,2 | 27,4 | 92,9 | 95,8 |
| 13,7 | 25,7 | 12,0 | 45,2 | 48,2 |
| 13,9 | 68,1 | 54,2 | 188,3 | 191,5 |

4. Kette: 0,1 HBr | 0,1 $BaBr_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 14,1 | 74,4 | 60,3 | 179,0 | 181,8 |
| 14,0 | 57,7 | 43,7 | 136,1 | 138,9 |
| 14,0 | 44,1 | 30,1 | 94,1 | 96,8 |
| 14,0 | 32,0 | 18,0 | 49,0 | 51,7 |
| 13,9 | 23,6 | 9,7 | 30,6 | 33,3 |

5. Kette: 0,1 HBr | 0,1 $ZnBr_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 15,3 | 74,8 | 59,5 | 202,6 | 205,5 |
| 15,3 | 74,2 | 58,9 | 189,6 | 192,5 |

Beim Erhitzen fiel $Zn(OH)_2$ aus

Die 2te Messung geschah 10Min. nach der 1ten.

6. Kette: 0,1 HBr | 0,1 $CdBr_2$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 14,4 | 73,7 | 59,3 | 206,5 | 208,6 |
| 14,4 | 73,2 | 58,8 | 190,9 | 193,0 |
| 14,4 | 59,0 | 44,6 | 151,8 | 153,9 |
| 14,4 | 45,0 | 30,6 | 103,4 | 105,5 |
| 14,4 | 33,3 | 18,9 | 69,1 | 71,2 |
| 14,4 | 22,7 | 8,3 | 39,9 | 42,0 |

c. Sulfate.

*α.* mit einwertigem Kation.

1. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $Li_2SO_4$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 12,3 | 72,2 | 59,9 | 271,6 | 271,5 |
| 12,4 | 61,2 | 48,8 | 223,9 | 223,8 |
| 12,4 | 49,8 | 37,4 | 166,6 | 166,5 |
| 12,4 | 37,8 | 25,4 | 110,2 | 110,1 |
| 12,4 | 27,9 | 15,5 | 65,3 | 65,2 |

2. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $Na_2SO_4$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 12,0 | 75,2 | 63,2 | 275,6 | 275,6 |
| 12,0 | 58,2 | 46,2 | 189,0 | 189,0 |
| 12,0 | 44,7 | 32,7 | 128,8 | 128,8 |
| 12,1 | 31,5 | 19,4 | 74,5 | 74,5 |

3. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $K_2SO_4$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 12,2 | 73,0 | 60,8 | 249,2 | 249,6 |
| 12,1 | 58,1 | 46,0 | 189,0 | 189,4 |
| 12,1 | 46,1 | 34,0 | 134,8 | 135,2 |
| 12,1 | 35,9 | 23,8 | 94,4 | 94,8 |
| 12,1 | 25,7 | 13,6 | 54,2 | 54,6 |

4. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $Rb_2SO_4$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 11,9 | 71,2 | 59,3 | 227,5 | 227,5 |
| 12,0 | 57,0 | 45,0 | 169,8 | 169,8 |
| 12,1 | 45,1 | 33,0 | 123,3 | 123,3 |
| 12,1 | 33,1 | 21,0 | 73,2 | 73,2 |
| 12,2 | 22,6 | 10,4 | 33,4 | 33,4 |

5. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $Cs_2SO_4$

(Die Lösung von $Cs_2SO_4$ wurde hergestellt aus auf ungefähr 300° erhitztem Salze.)

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 13,9 | 74,7 | 60,8 | 225,8 | 225,8 |
| 13,9 | 72,5 | 58,6 | 220,7 | 220,7 |
| 13,9 | 57,0 | 43,1 | 161,0 | 161,0 |
| 13,9 | 46,5 | 32,6 | 124,4 | 124,4 |
| 13,9 | 36,6 | 22,7 | 87,6 | 87,6 |
| 14,0 | 26,5 | 12,5 | 49,2 | 49,2 |

5'. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $Cs_2SO_4$

(Vor der Herstellung der Lösung wurde das $Cs_2SO_4$ umkrystallisiert und nicht erhitzt.)

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 13,5 | 74,2 | 60,7 | 224,4 | 224,4 |
| 13,5 | 72,1 | 58,6 | 214,0 | 214,0 |
| 13,5 | 57,3 | 43,8 | 163,5 | 163,5 |
| 13,5 | 42,5 | 29,0 | 111,2 | 111,2 |
| 13,4 | 32,1 | 18,7 | 72,4 | 72,4 |
| 13,4 | 22,5 | 9,1 | 36,6 | 36,6 |

*β.* mit zweiwertigem Kation.

1. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $BeSO_4$

(In Lösung: bei 200° entwässertes $BeSO_4$.)

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 13,9 | 76,0 | 62,1 | 215,5 | 215,6 |
| 13,9 | 61,1 | 47,2 | 171,4 | 171,4 |
| 13,8 | 46,9 | 33,1 | 111,3 | 111,3 |
| 13,7 | 35,1 | 21,4 | 72,5 | 72,5 |
| 13,9 | 25,5 | 11,6 | 44,5 | 44,5 |

1'. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $BeSO_4$

(In Lösung: umkrystall. $BeSO_4 + 4\,H_2O$.)

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 13,3 | 75,0 | 61,7 | 219,3 | 219,3 |
| 13,3 | 56,8 | 43,5 | 151,7 | 151,7 |
| 13,3 | 42,0 | 28,7 | 98,7 | 98,7 |
| 13,3 | 32,6 | 19,3 | 63,8 | 63,8 |
| 13,3 | 23,0 | 9,7 | 32,0 | 32,0 |

2. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $MgSO_4$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 11,4 | 73,3 | 61,9 | 237,5 | 237,5 |
| 11,6 | 74,4 | 62,8 | 246,4 | 246,4 |
| 11,4 | 52,6 | 41,2 | 149,2 | 149,2 |
| 11,5 | 40,0 | 28,5 | 99,5 | 99,5 |
| 11,4 | 27,0 | 15,6 | 53,2 | 53,2 |

3. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $CuSO_4$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × $10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 12,5 | 31,6 | 19,1 | 74,6 | 74,6 |
| 12,5 | 45,2 | 32,7 | 120,8 | 120,8 |
| 12,6 | 69,9 | 57,3 | 208,3 | 208,3 |
| 12,6 | 72,6 | 60,0 | 218,7 | 218,7 |

4. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $CdSO_4$
(In Lösung: umkrystall. $CdSO_4 + \frac{8}{3} H_2O$.)

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 12,3 | 74,5 | 62,2 | 229,9 | 229,3 |
| 12,2 | 54,1 | 41,9 | 142,3 | 142,3 |
| 12,2 | 40,6 | 28,4 | 99,7 | 99,7 |
| 12,2 | 29,0 | 16,8 | 46,7 | 46 7 |

4'. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $CdSO_4$
(In Lösung: durch Glühen entwässertes $CdSO_4$.)

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 13,4 | 76,3 | 62,9 | 229,7 | 229,7 |
| 13,5 | 61,0 | 47,5 | 164,9 | 164,9 |
| 13,5 | 52,0 | 38,5 | 130,9 | 130,9 |
| 13,5 | 38,0 | 24,5 | 83,6 | 83,6 |
| 13,5 | 26,2 | 12,7 | 42,6 | 42,6 |

5. Kette: 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $ZnSO_4$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 13,7 | 73,8 | 60,1 | 217,5 | 218,6 |
| 13,7 | 60,5 | 46,8 | 171,7 | 172,8 |
| 13,7 | 46,2 | 32,5 | 112,8 | 113,9 |
| 13,7 | 36,3 | 22,6 | 77,1 | 78,2 |
| 13,7 | 26,1 | 12,4 | 48,0 | 49,1 |

## 2. Gruppe: Tab. V.

*a.* 0,1 HCl | 0,01 RCl | 0,1 HCl.

1. Kette: 0,1 HCl | 0,01 LiCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,3 | 72,5 | 63,2 | 298,4 | 298,1 |
| 9,2 | 48,5 | 39,3 | 173,3 | 173,0 |
| 9,2 | 29,8 | 20,6 | 79,2 | 78,9 |

2. Kette: 0,1 HCl | 0,01 NaCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,7 | 73,3 | 63,6 | 271,2 | 271,2 |
| 9,6 | 66,2 | 56,6 | 243,9 | 243,8 |
| 9,6 | 41,8 | 32,2 | 132,3 | 132,1 |
| 9,6 | 29,4 | 19,8 | 80,5 | 80,3 |

3. Kette: 0,1 HCl | 0,01 KCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,5 | 72,8 | 63,3 | 254,4 | 254,2 |
| 9,4 | 50,8 | 41,4 | 161,4 | 161,3 |
| 9,4 | 31,7 | 22,3 | 88,6 | 88,5 |

4. Kette: 0,1 HCl | 0,01 RbCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | E × 10⁴ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,5 | 74,0 | 64,6 | 240,0 | 239,9 |
| 9,6 | 46,6 | 37,0 | 111,1 | 111,0 |
| 9,6 | 44,5 | 34,9 | 83,2 | 83,1 |
| 9,6 | 28,0 | 18,4 | 49,7 | 49,6 |

5. Kette: 0,1 HCl | 0,01 CsCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | $E \times 10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,8 | 73,6 | 63,8 | 253,1 | 253,2 |
| 9,8 | 53,7 | 43,9 | 166,7 | 166,9 |
| 9,8 | 36,6 | 26,8 | 92,5 | 92,7 |
| 9,8 | 23,3 | 13,5 | 49,7 | 49,9 |

*b*. 0,01 HCl | 0,1 RCl | 0,01 HCl.

1. Kette: 0,01 HCl | 0,1 LiCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | $E \times 10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,4 | 70,1 | 60,7 | 251,8 | 250,4 |
| 9,4 | 47,0 | 37,6 | 144,3 | 142,8 |
| 9,4 | 29,5 | 20,1 | 76,5 | 74,9 |

2. Kette: 0,01 HCl | 0,1 NaCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | $E \times 10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,4 | 75,6 | 66,2 | 251,8 | 250,3 |
| 9,4 | 47,3 | 37,9 | 145,6 | 144,0 |
| 9,4 | 29,0 | 19,6 | 75,2 | 73,6 |

3. Kette: 0,01 HCl | 0,1 KCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | $E \times 10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,9 | 72,0 | 62,1 | 223,1 | 221,4 |
| 9,8 | 44,2 | 34,4 | 121,7 | 119,9 |
| 9,8 | 30,8 | 21,0 | 77,8 | 75,9 |
| 9,7 | 21,2 | 11,5 | 44,4 | 42,4 |

4. Kette: 0,01 HCl | 0,1 RbCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | $E \times 10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,6 | 72,3 | 62,7 | 203,4 | 102,0 |
| 9,5 | 46,8 | 37,3 | 117,7 | 116,3 |
| 9,6 | 28,0 | 18,4 | 61,8 | 60,3 |

5. Kette: 0,01 HCl | 0,1 CsCl

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | $E \times 10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 9,7 | 72,0 | 62,3 | 199,7 | 198,3 |
| 9,6 | 53,7 | 44,1 | 137,8 | 136,3 |
| 9,6 | 40,1 | 30,5 | 97,9 | 96,3 |
| 9,6 | 29,8 | 20,2 | 67,2 | 65,5 |
| 9,6 | 20,2 | 10,6 | 44,5 | 42,7 |

Tabelle VI.

Kette mit zweiwertigem Kation.

$0{,}1\ H_2SO_4 \mid 0{,}05\ ZnSO_4$

| $t_1$ | $t_2$ | $t_2 - t_1$ | $E \times 10^4$ Volt | |
|---|---|---|---|---|
| | | | gemessen | korrigiert |
| 13,5 | 75,5 | 62,0 | 258,1 | 258,6 |
| 13,5 | 71,6 | 58,1 | 242,6 | 243,1 |
| 13,5 | 59,8 | 46,3 | 185,7 | 186,2 |

## Diskussion der Ketten nach Schema II.

Zur Vergleichung der elektromotorischen Kräfte der einzelnen Ketten stellte ich die gefundenen Werte der E. M. K. als Funktion der zugehörigen Temperaturdifferenzen graphisch dar. Es ergab sich daraus folgende Zusammenstellung, in welcher die Grösse e die Zunahme der E. M. K. pro Grad Temperaturdifferenz — genommen bei einer Differenz von 60° — bezeichnet: e ist ausgedrückt in Milliontel-Volt.

### 1. Gruppe (Tab. IV).

a. Chloride.

*α.* Kette 1. und 2.: HCl | LiCl; mit verschiedenen Konzentrationen: Die elektromotorischen Kräfte der beiden Ketten sind innerhalb der Versuchsfehler einander gleich und steigen schneller als proportional der Temperaturdifferenz der Kontaktstellen; e = 458.

3. 0,1 HCl | 0,1 NaCl: die E. M. K. steigt stärker als der Temp. diff. proportional; e = 406.
4. 0,01 HCl | 0,01 NaCl: die E. M. K. steigt auch hier stärker als der Temp. diff. proportional, doch liegen die 4 letzten Werte auf einer Geraden; e = 374.
5. 0,1 HCl | 0,1 KCl: diese Kette wurde sowohl ausgeführt mit fallender, als auch mit steigender Temperatur. Beide Beobachtungsreihen führen zum gleichen Resultat; die E. M. K. ist proportional der Temp. diff.; e = 370.
6. 0,01 HCl | 0,01 KCl: die E. M. K. ist proportional der Temp. diff. e = 386.
7. 0,1 HCl | 0,1 RbCl: die E. M. K. wächst schneller als der Temp. diff. proportional. e = 346.
8. 0,01 HCl | 0,01 RbCl: die E. M. K. ist proportional der Temp. diff. e = 350.

9. 0,1 HCl | 0,1 CsCl: die E. M. K. ist proportional der Temp. diff. e = 323.
10. 0,01 HCl | 0,01 CsCl: die E. M. K. ist proportional der Temp. diff. e = 324.

$\beta$. 1 u. 1'. 0,1 HCl | 0,1 $BeCl_2$: die E. M. K. dieser wiederholt beobachteten Kette liess sich, aus unerklärbarem Grunde, nur sehr ungenau bestimmen. Der kleinste und grösste beobachtete Wert ist: e = 361 und e = 444.

2. 0,1 HCl | 0,1 $MgCl_2$: die E. M. K. wächst schneller als proportional $t_2—t_1$; e = 392.
3. 0,1 HCl | 0,1 $CaCl_2$: die E. M. K. wächst schneller als proportional $t_2—t_1$; e = 352.
4. 0,1 HCl | 0,1 $SrCl_2$: die E. M. K wächst proportional $t_2—t_1$; e = 339.
5. 0,1 HCl | 0,1 $BaCl_2$: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; e = 322.

6 u. 6'. 0,1 HCl | 0,1 $CdCl_2$: die Messungen sind hier sehr unsicher; e = 363.

b. Bromide.

$\alpha$. 1. 0,1 HBr | 0,1 NaBr: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; e = 405.

2. 0,1 HBr | 0,1 KBr: die E. M. K. wächst fast proportional $t_2—t_1$; e = 373.

$\beta$. 1. 0,1 HBr | 0,1 $MgBr_2$: die E. M. K. wächst schneller als proportional $t_2—t_1$: e = 392.
2. 0,1 HBr | 01 $CaBr_2$: die E. M. K. wächst angenähert proportional $t_2—t_1$; e = 351.
3. 0,1 HBr | 0,1 $SrBr_2$: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; e = 349.
4. 0,1 HBr | 0,1 $BaBr_2$: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; e = 318.

c. Sulfate[1]).

$\alpha$. 1. 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $Li_2SO_4$: die E. M. K. wächst etwas schneller als proportional $t_2—t_1$; e = 475.

---

[1]) Über die Herstellung des Merkurosulfates ($Hg_2SO_4$), das bei diesen Ketten als Depolarisator zur Verwendung kam, sei noch bemerkt: Ich verfuhr nach den Angaben von *G. A. Hulett* (Phys. Rev. 22 p. 321, 1906), wonach man das $Hg_2SO_4$ am reinsten durch Elektrolyse von $H_2SO_4$ mit Hg-Anode unter Rühren erhält. Wählt man die Konzentration grösser als normal, so kann man durch Wechseln der Stromdichte ein graues Produkt erhalten, welches aus $Hg_2So_4$ besteht, dem kleine Hg-Tröpfchen beigemengt sind. Dies gibt sehr konstante Hg | $Hg_2SO_4$-Elektroden.

2. 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $Na_2SO_4$: die E. M. K. wächst etwas schneller als proportional $t_2—t_1$; $e = 430$.
3. 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $K_2SO_4$; die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; $e = 411$, diese Kette wurde mit Lösungen verschieden behandelter Portionen von $K_2SO_4$ ausgeführt. Sowohl die Lösung des geglühten als die des ungeglühten Salzes ergeben den obigen Wert.
4. 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $Rb_2SO_4$: die E. M. K. wächst wenig rascher als proportional $t_2—t_1$; $e = 384$.

5 u. 5'. 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $Cs_2SO_4$: die Werte der E. M. K. beider Beobachtungsreihen fallen auf dieselbe Kurve. Bei derselben ist bemerkenswert, dass sie im Vergleich mit den die E. M. K. der anderen Ketten repräsentierenden Kurven in entgegengesetztem Sinne von der Geraden abweicht, d. h. die E. M. K. wächst deutlich, wenn auch nicht viel, langsamer als proportional $t_2—t_1$; $e = 370$.

*β.* 1 u. 1'. 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $BeSO_4$: die beiden Beobachtungsreihen ergeben dieselbe E. M. K., dieselbe wächst proportional $t_2—t_1$; $e = 353$.

2. 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $MgSO_4$: die E. M. K. wächst etwas schneller als proportional $t_2—t_1$; $e = 392$.
3. 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $CuSO_4$: diese Kette wurde mehrere male wiederholt und zwar mit Lösung, die immer demselben Gefässe entnommen wurde. Die angegebene Tabelle gibt eine der Beobachtungsreihen wieder, bei welcher die Werte der E. M. K. die beste Übereinstimmung miteinander aufweisen. Dabei ist $e = 364$. Die andern Beobachtungsreihen geben aus nicht aufgeklärtem Grunde weniger gut miteinander übereinstimmende und kleinere Werte. Der angegebene Wert kann deshalb bis 7 % zu gross sein.

4 u. 4'. 0,1 $H_2SO_4$ | 0,1 $CdSO_4$: die beiden Ketten ergeben gleiche E. M. K.: $e = 358$ die E. M. K. wächst stärker als proportional $t_2—t_1$.

5. 0,1 $H_2SO_4$ | 0.1 $ZnSO_4$: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; $e = 364$.

## 2. Gruppe (Tab. V).

*a.* 1. 0,1 HCl | 0,01 LiCl: die E. M. K. wächst stärker als proportional $t_2—t_1$; $e = 472$.
2. 0,1 HCl | 0,01 NaCl: die E. M. K. wächst stärker als proportional $t_2—t_1$; $e = 429$.

3. 0,1 H Cl | 0,01 K Cl: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; e = 401.
4. 0,1 H Cl | 0,01 Rb Cl: die E. M. K. wächst stärker als proportional $t_2—t_1$; e = 372.
5. 0,1 H Cl | 0,01 Cs Cl: die E. M. K. wächst stärker als proportional $t_2—t_1$; e = 396.

*b.*

1. 0,01 H Cl | 0,1 Li Cl: die E. M. K. wächst stärker als proportional $t_2—t_1$; e = 412.
2. 0,01 H Cl | 0,1 Na Cl: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; e = 380.
3. 0,01 H Cl | 0,1 K Cl: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; e = 357.
4. 0,01 H Cl | 0,1 Rb Cl: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; e = 322.
5. 0,01 H Cl | 0,1 Cs Cl: die E. M. K. wächst proportional $t_2—t_1$; e = 318.

Es wurde ferner noch eine Kette mit zweiwertigem Kation gemessen (Tabelle VI): 0,1 $H_2SO_4$ | 0,05 Zn $SO_4$: e = 417.

Zur bequemen Übersicht sind die elektromotorischen Kräfte dieser Ketten in den Tabellen VII und VIII zusammengestellt.

Was die Änderung der E. M. K. in Bezug auf eine Änderung der Temperaturdifferenz der Kontaktstellen anbetrifft, so ist aus den Tabellen IV—VI ersichtlich, dass die E. M. K. mit wachsender Temperaturdifferenz ebenfalls wächst und zwar im allgemeinen nicht proportional; doch wurde bei vielen der untersuchten Ketten eine solche Proportionalität beobachtet: bei ungefähr 50 % der Ketten der Tabelle IV und bei 80 % der Ketten der Tabelle Va. Die bei den andern Ketten vorkommende Abweichung von der Proportionalität ist nur gering; mit Ausnahme eines einzigen durch mehrere Messungen bestätigten Falles (Tab. IVc, Kette 5 und 5') wächst hier die E. M. K. schneller als proportional der Temperaturdifferenz, wobei es gleichgültig ist, ob mit steigender oder mit fallender Temperatur beobachtet wird.

In der folgenden Tabelle VII, deren Einrichtung wohl ohne weitere Erläuterung verständlich ist, sind die elektromotorischen Kräfte der 1. Gruppe der nach dem Schema II zusammengesetzten Ketten (Tab. IV) zum Vergleiche zusammengestellt. Die angegebenen Zahlen sind Milliontel Volt und bedeuten die Zunahme der elektromotorischen Kräfte pro Grad, bei einer Temperaturdifferenz der beiden Kontaktstellen von 60°. Des Fernern sind in der Tabelle die Kationen nach dem periodischen System der Elemente angeordnet. Eingeklammerte [ ] Zahlen bedeuten, dass deren Kenntnis unsicher ist.

**Tab. VII.**

| Kation: | | | | | Anion: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Atomgew. | Wanderungs-geschwindigkeit | | Reihe im periodisch. System | | $SO_4$ | | Cl | | Br | |
| 7,03 | 33,4 | | Li | | 475 | | 458 | | — | |
| 9,08 | ? | | Be | | 353 | | [361-444] | | — | |
| 23,05 | 43,5 | | Na | | 430 | | 406 | | 405 | |
| 24,36 | 45 | | Mg | | 392 | | 392 | | 392 | |
| 39,15 | 64,6 | | K | | 411 | | 378 | | 373 | |
| 40,1 | 51 | | Ca | | — | | 352 | | 351 | |
| 63,6 | | 46 | Cu | | 364 | | — | | — | |
| 65,4 | | 46 | Zn | | 364 | | — | | 346 | |
| 85,5 | 67,5 | | Rb | | 384 | | 348 | | — | |
| 87,6 | 51 | | Sr | | — | | 339 | | 349 | |
| 112,4 | | 46 | Cd | | 358 | | [363] | | 345 | |
| 132,9 | 68 | | Cs | | 370 | | 324 | | — | |
| 137,4 | 55 | | Ba | | — | | 322 | | 318 | |

Aus der Tabelle VII ist ersichtlich:

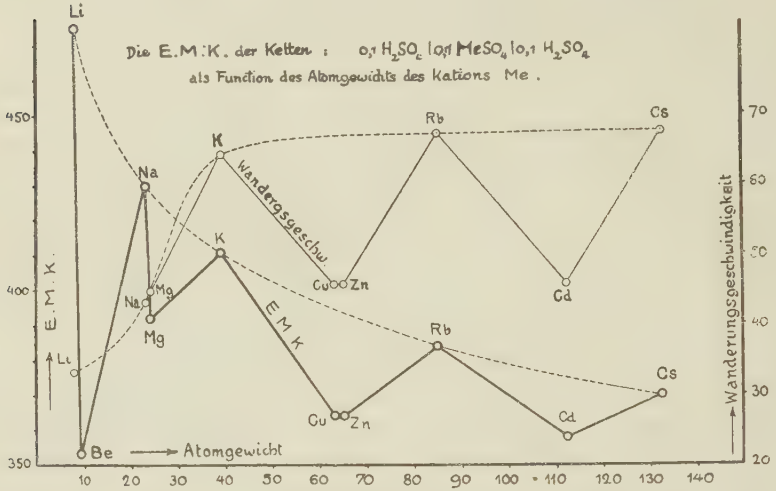
Die E. M. K. einer Kette wird grösser oder kleiner, wenn bei gleichbleibendem Anion das Kation des eingeschlossenen Elektrolyten durch ein anderes von kleinerem resp. grösserem Atomgewicht ersetzt wird; dabei muss das Kation bei den Ketten mit Sulfaten derselben Vertikalreihe im periodischen System angehören wie das von ihm ersetzte; bei den Chloriden und Bromiden ist diese Einschränkung — wenigstens für die untersuchten Kationen — nicht notwendig.

Stellt man ferner die E. M. Kräfte der Ketten mit gleichem Anion graphisch dar (siehe Figur 3) als Funktion des Atomgewichtes des im eingeschlossenen Elektrolyten enthaltenen Kations, so sieht man leicht, dass für die beobachteten Ketten die E. M. K. eine periodische Funktion des Atomgewichtes des Kations ist.

Des Weitern folgt aus Tab. VII, dass die Natur des Anions bei ungefähr gleicher Wanderungsgeschwindigkeit keinen grossen Einfluss hat auf die E. M. K. dieser Thermoketten. Für Chloride und Bromide desselben Kations ergeben sich sogar E. M. Kräfte, die innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen. Die Ketten mit Sulfaten besitzen im allgemeinen Werte, welche ungefähr 4—10 % grösser sind als die entsprechenden der Ketten mit Chloriden oder Bromiden.

## Figur 3.

(Zum Vergleich sind auch die Wanderungsgeschwindigkeiten eingezeichnet.)




Aus der Figur 3 und der Tabelle VII geht ein deutlicher Zusammenhang zwischen der E. M. K. und der Wanderungsgeschwindigkeit des Kations hervor. Auch diese letztere ist, wie schon *Ostwald*[1]) und *G. Bredig*[2]) gezeigt haben, eine deutliche periodische Funktion des Atomgewichtes. Die Abhängigkeit der E. M. K. von der Wanderungsgeschwindigkeit scheint ziemlich komplizierter Natur zu sein:

Den Maximis sowohl als auch den Minimis der die E. M. K. als Funktion des Atomgewichtes darstellenden Kurve entsprechen — mit einer einzigen Ausnahme (Na) — auch Maxima resp. Minima der korrespondierenden Kurve für die Wanderungsgeschwindigkeit. Die Maxima fallen auf die Reihe der ähnlichen Elemente: Li, Na, K, Rb, Cs; die Minima auf die Elemente: Be, Mg, Cu und Zn, Cd. Während nun aber die Maxima und ebenso auch die Minima der E. M. K. auf Kurven von Parabelform (mit zur Abscissenaxe paralleler Axe) liegen, die von Stellen niedern Atomgewichtes gegen solche mit höherem Atomgewichte abfallen, steigen die entsprechenden Kurven der Wanderungsgeschwindigkeit im Sinne wachsenden Atomgewichtes zuerst schnell, dann sehr langsam an, wobei sie sich asymptotisch einem bestimmten Werte zu nähern scheinen.

Die E. M. Kräfte der 2. Gruppe der nach dem Schema II angeordneten (in Tabelle V enthaltenen) Ketten sind zusammengestellt in der Tabelle VIII. Diese Ketten hatten wie erwähnt die Form:

HCl v. Konzentr. $\mu_1$ | Chlorid v. Konz. $\mu_2$ | HCl v. Konz. $\mu_1$

---

[1]) *Ostwald*, Lehrbuch (2. Aufl.) II, 675—692.

[2]) *G. Bredig*, Zeitschrift f. physik. Chemie **13**, p. 283 (1894).

Die in der Tabelle angegebenen Zahlen bedeuten wie in der vorhergehenden Tabelle VII die Werte e der E. M. K., d. h. die bei einem Temperaturunterschied der beiden Kontaktstellen von 60° beobachtete E. M. K. dividiert durch diese Temperaturdifferenz und gemessen in Milliontel Volt.

**Tab. VIII.**

| Konzentration | | Chlorid von | | | | | $e = \frac{E \cdot 10^6}{t_2 - t_1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mu_1$ | $\mu_2$ | Li | Na | K | Rb | Cs | $(t_2 - t_1) = 60^0$ |
| 0,1 | 0,1 | 458 | 406 | 370 | 346 | 323 | $e_1$ |
| 0,01 | 0,01 | 458 | [374] | 386 | 350 | 324 | $e_2$ |
| | | 458 | 406 | 378 | 348 | 324 | $\frac{1}{2}(e_1 + e_2)$ |
| | | 442 | 405 | 379 | 347 | 357 | $\frac{1}{2}(e_3 + e_4)$ |
| 0,1 | 0,01 | 472 | 429 | 401 | 372 | [396] | $e_3$ |
| 0,01 | 0,1 | [412] | 380 | 357 | 322 | 318 | $e_4$ |

Vergleicht man in dieser Tabelle die E. M. Kräfte der Ketten miteinander, die gleiches Kation besitzen, so sieht man ohne weiteres, dass $e_1 = e_2$ ist; d. h. die E. M. K. ist bei genügender Verdünnung von der Konzentration unabhängig, doch muss das Verhältnis $\mu_1 : \mu_2$ bestehen bleiben.

Ferner ergibt sich, dass eine Verkleinerung (Vergrösserung) der Konzentration $\mu_1$ — oder gleichbedeutend eine Vergrösserung (Verkleinerung) der Konzentration $\mu_2$ — eine Verkleinerung (Vergrösserung) der E. M. K. bewirkt. Beziehen wir diese Änderung der E. M. K. auf die E. M. K. einer Kette, wo $\mu_1 = \mu_2$ ist, so ergibt sich für die Ketten mit den Kationen Na, K und Rb genauer, dass gleichen absoluten Werten von $\log \frac{\mu_1}{\mu_2}$ auch gleiche absolute Werte für die Änderung der E. M. K. entsprechen. Die für die Ketten mit den Kationen Li resp. Cs gefundenen Werte $e_4$ resp. $e_3$ sind so unsicher, dass ihre Abweichung von dem für Na, K und Rb aufgestellten Gesetze nicht gegen eine eventuelle allgemeine Gültigkeit desselben spricht.

Was die Grössenordnung der E. M. Kräfte der beiden Klassen von Ketten (1. Ketten nach Schema I, 2. Ketten nach Schema II) anbetrifft, so ergibt sich aus den Untersuchungen, dass die E. M. Kräfte der Ketten einer Klasse wenig voneinander abweichen — der grösste beobachtete Wert (bei Lithium) ist um weniger als ein Drittel grösser als der kleinste Wert (bei Baryum) —, dass aber die E. M. K. der Ketten nach dem Schema II ungefähr das zwanzigfache der E. M. K. der nach dem Schema I zusammengesetzten Ketten beträgt.

Wird die Konzentration der Lösung des einen der beiden Elektrolyten geändert, z. B. der Wert $\mu_1 : \mu_2$ verzehnfacht, so wird bei den Ketten nach dem Schema I die E. M. K. verdoppelt (conf. pag. 22), bei denjenigen vom Schema II dagegen um bloss 6 % bis 7 % geändert. Der absolute Wert der Änderung aber ist in beiden Fällen von gleicher Grössenordnung, was aus folgendem Beispiele hervorgeht:

| Kette: | e | Kette: | e |
|---|---|---|---|
| 0,1 n HCl \| 0,1 n KCl \| 0,1 n HCl : | 370 | 0,1 n KCl \| 0,01 KCl \| 0,1 KCl : | 23 |
| 0,1 n HCl \| 0,01 n KCl \| 0,1 n HCl : | 401 | 0,1 KCl \| 0,001 KCl \| 0,1 KCl : | 46 |
| Zunahme der E. M. K. pro Grad : | $31 \cdot 10^{-6}$ Volt | | $: 23 \cdot 10^{-6}$ V. |

**Über den Mechanismus der Stromerzeugung in den Ketten nach dem Schema:**

$$\text{Lösung A} \overset{a}{\underset{T_1}{|}} \text{Lösung B} \overset{b}{\underset{T_2}{|}} \text{Lösung A.}$$

Wie schon pag. 9 erwähnt, versuchte *Duane*[1]) die E. M. K. dieser Ketten, wobei die Elektrolyte A und B von derselben Konzentration waren, durch Anwendung der *Planck*'schen Gleichung (2) auf die beiden Trennungsflächen a und b zu berechnen. Die Gleichung für diesen Fall würde lauten:

$$E = R \left\{ T_1 \log \left( \frac{u' + v''}{u'' + v'} \right)_{T_1} - T_2 \log \left( \frac{u' + v''}{u'' + v'} \right)_{T_2} \right\}$$

oder, weil in den untersuchten Ketten die Elektrolyte A und B gleiches Anion besitzen, also $v' = v''$ ist, können wir schreiben:

$$\frac{u' + v''}{u'' + v'} = \frac{u' + v'}{u'' + v''} = \frac{\lambda'}{\lambda''} \text{ somit wird nun obige Gleichung}$$

$$E = R \left\{ T_1 \log \left( \frac{\lambda'}{\lambda''} \right)_{T_1} - T_2 \log \left( \frac{\lambda'}{\lambda''} \right)_{T_2} \right\} \text{ oder}$$

$$E = R \left\{ T_1 \log \frac{\lambda'_{18} [1 + \alpha' (T_1 - 291)]}{\lambda''_{18} [1 + \alpha'' (T_1 - 291)]} - T_2 \log \frac{\lambda'_{18} [1 + \alpha' (T_2 - 291)]}{\lambda''_{18} [1 + \alpha'' (T_2 - 291)]} \right\} \quad (2)'$$

unter Annahme, dass $\lambda_T = \lambda_{18} [1 + \alpha (T - 291)]$ ist. In der Gleichung (2)' ist für die numerische Berechnung alles bekannt: $\lambda'_{18}$ resp. $\lambda''_{18}$ sind die molekularen Leitfähigkeiten bei 18° der $\infty$ verdünnten Elektrolyte A und B, $\alpha'$ resp. $\alpha''$ ihre Temperaturkoëffizienten, die den Tabellen von *Déguisne*[2]) entnommen werden können.

Die Anwendung der Gleichung (2)' auf unsere Ketten ergibt jedoch völlig unbefriedigende Resultate. Die berechneten Werte hier anzugeben wird wohl keinen Wert haben; dagegen genüge die Bemerkung, dass

[1]) *W. Duane*, loc. cit.

[2]) *Déguisne*, loc. cit.

die beobachteten elektromotorischen Kräfte oft das zehn- ja zwanzigfache der berechneten ergaben.

Diese Diskrepanz liesse sich folgendermassen erklären: *Nernst*[1]) nahm an, gestützt auf das *Soret*'sche Phänomen — wonach in einer Lösung eine Wanderung des gelösten Stoffes längs eines in der Flüssigkeit vorhandenen Temperaturgefälles vor sich geht —, dass sich in jeder Lösung mit Stellen verschiedener Temperatur Potentialdifferenzen ausbilden, die den gelösten Stoff längs des Temperaturgefälles fortführen.

Die E. M. K. der Kette: $\underset{T_1}{A} \mid \underset{T_1\ T_2}{B} \mid \underset{T_1}{A}$ wird sich somit zusammensetzen aus den an den Kontaktstellen $\underset{T_1}{A} \mid B$ und $B \mid \underset{T_2}{A}$ auftretenden elektromotorischen Kräften — die nach der Gleichung (2)' berechnet werden können, und die ich der Abkürzung halber mit «Kontakt-E. M. K.» bezeichnen will — und aus den elektromotorischen Kräften, welche ihre Entstehung dem Temperaturgefälle in den Lösungen ${}_{T_1}B_{T_2}$ und ${}_{T_2}A_{T_1}$ verdanken; diesen Teil der E. M. K. will ich mit «Temperaturgefälls-E. M. K.» bezeichnen. Dann ist:

$$E = \underset{T_1}{E\,(A|B)} + \underset{T_2}{E\,(B|A)} + E\,({}_{T_1}B_{T_2}) + E\,({}_{T_2}A_{T_1})$$

Nach dem oben Gesagten beträgt die nach Gleichung (2)' berechenbare «Kontakt-E. M. K.» kaum 10 % der beobachteten. Der Rest ist der «Temperaturgefälls-E. M. K.» zuzuschreiben, welche daher die E. M. K. dieser Ketten charakterisiert; d. h. die in der Tab. VII angegebenen und zum Teil in Figur 3 graphisch dargestellten elektromotorischen Kräfte sind angenähert gleich den in diesen Ketten infolge der Temperaturgefälle entstehenden Kräfte.

Solche Kräfte müssen auch bei den nach dem Schema I zusammengesetzten Ketten auftreten. Dort können wir die genannte E. M. K. E ebenfalls in vier Komponenten zerlegen. Da nun aber die aus Gleichung (1) berechnete «Kontakt»-E. M. K. vollkommen mit der beobachteten übereinstimmt, so ergibt sich, dass bei diesen Ketten die Wirkung der «Temperaturgefälls-E. M. K.» Null sein muss; das heisst: die beiden Teile dieser Kraft kompensieren einander, woraus folgt, dass die durch ein Temperaturgefälle innerhalb einer Salzlösung erzeugte E. M. K. unabhängig ist von der Konzentration der Lösung. Dies ergibt sich auch aus den beobachteten elektromotorischen Kräften der Ketten a ($\alpha$) der Tab. IV (pag. 28 ff.) wenn man dabei berücksichtigt, dass für diese Ketten auch die «Kontakt- E. M. K.» laut Gleichung (2) unabhängig von der Konzentration ist.

Diese Unabhängigkeit der «Temperaturgefälls-E. M. K.» von der Konzentration erklärt nun auch die geringe Änderung der gesamten

[1]) *Nernst*, Wied. Ann. **58**, Beilage (1896).

E. M. K. der Ketten II bei einer Änderung der Konzentrationen der beiden Lösungen.

Es ergibt sich somit, dass die *Nernst*'sche Ansicht über den Mechanismus der Stromerzeugung in den elektrolytischen Thermoketten qualitativ durch das Experiment bestätigt wird.

Die hauptsächlichsten Resultate, zu denen die vorliegenden Untersuchungen führen, finden sich wie folgt kurz zusammengestellt.

## Zusammenstellung der Hauptresultate.

In vorliegender Arbeit wurden elektrolytische Thermoketten untersucht von der Form:

| Elektrode | Lösung A<br>Konzentr. $\mu_1$ | Lösung B<br>Konzentr. $\mu_2$ | Lösung A<br>Konzentr. $\mu_1$ | Elektrode |
|---|---|---|---|---|

Hierbei sind zwei Hauptgruppen von Ketten zu unterscheiden:

I. Die Lösungen A und B enthalten denselben Elektrolyten, doch in verschiedener Konzentration:
A = B, $\mu_1$ verschieden von $\mu_2$: «Ketten nach dem Schema I.»

II. Die Lösungen A und B enthalten verschiedene Elektrolyte: A verschieden von B, und zwar ist dabei
$\alpha$) $\mu_1 = \mu_2$.
$\beta$) $\mu_1$ verschieden von $\mu_2$
}: «Ketten nach dem Schema II».

Für die thermoelektromotorischen Kräfte ergab sich

1⁰ für die Ketten nach dem Schema I:

*Die beobachteten Thermokräfte stimmen vollkommen überein mit den aus der Nernst'schen Gleichung berechneten. Die Erregung dieser Kräfte hat ihren Sitz lediglich an den beiden Kontaktstellen.*

2⁰ für die Ketten nach dem Schema II:

a) *Die Thermokräfte werden nur zu einem sehr geringen Bruchteil an den Kontaktstellen erregt und sind bei allen Ketten positiv, d. h. der Thermostrom fliesst in der Kette von der kalten zu der warmen Kontaktstelle.*

b) *Bei genügender Verdünnung sind die Thermokräfte unabhängig von der Konzentration der Lösungen. Ferner sind sie der Temperaturdifferenz der beiden Kontaktstellen zum Teil genau, zum Teil jedoch nur angenähert proportional. Im letzten Falle wächst — mit einer einzigen Ausnahme — die Thermokraft stärker als die Temperaturdifferenz.*

c) *Die Thermokraft von Ketten mit gleichem Elektrolyt A und gleichem Anion in den Elektrolyten A und B ist eine periodische Funktion des Atomgewichts des im Elektrolyten B enthaltenen Kations.*

*Für solche Ketten nimmt die Thermokraft zu oder ab, wenn das Atomgewicht des Kations von B innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems kleiner oder grösser wird. (conf. Tab. VII und Fig. 3.)*

d) *Eine Verkleinerung (Vergrösserung) der Konzentration* $\mu_1$ — *oder gleichbedeutend eine Vergrösserung (Verkleinerung) der Konzentration* $\mu_2$ — *bewirkt eine Verkleinerung (Vergrösserung) der Thermokraft.*

*Bei diesen Konzentrationsänderungen entsprechen gleichen absoluten Werten von* $\log \frac{\mu_1}{\mu_2}$ *auch gleiche absolute Werte der Änderung der Thermokraft.* (Diese Änderung ist bezogen auf die Thermokraft einer Kette, in der $\mu_1 = \mu_2$ ist.)

e) *Unter denselben Bedingungen ist die Änderung der Thermokraft einer Kette nach dem Schema II von gleicher Grössenordnung wie diejenigen einer Kette nach dem Schema I.*

# VITA.

Der Verfasser vorliegender Dissertation, Alfred Zinglé aus Münster i. E., Sohn des Privaten Martin J. Zinglé in Basel und seiner Ehefrau Marie, geb. Kempf, wurde am 23. April 1884 zu Münster i. E. geboren. Nachdem er die Schulen seiner Vaterstadt bis zur Prima der sechsklassigen Realschule durchlaufen hatte, siedelte er nach Basel über, wo er sich im Herbst 1902 nach dreijährigem Besuche der Obern Realschule das Reifezeugnis dieser Anstalt erwarb. Er widmete sich dann an der Basler Universität dem Studium der Naturwissenschaften und zwar speziell demjenigen der Physik. Auch arbeitete er auf Anraten des Herrn Professor Dr. E. Hagenbach-Bischoff — ohne seine theoretischen Studien ganz zu unterbrechen — von Sommer 1905 bis Herbst 1906 als Volontär in den mechanischen Werkstätten der elektrotechnischen Fabrik F. Klingelfuss & Co.

Während seiner Studienzeit besuchte er die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren *Fichter, A. Hagenbach, E. Hagenbach-Bischoff, Kinkelin, Piccard, A. Riggenbach, Veillon* und *Vonder Mühll.*

Ihnen allen, sowie auch dem Chef obengenannter Fabrik, Herrn *F. Klingelfuss,* spricht der Verfasser für die Förderung seiner Studien den wärmsten Dank aus.